

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DANIELA BIANCHINI

**ESTUDO DA IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES METALOCÊNICOS
SOBRE SÍLICAS MODIFICADAS COM SILSESQUIOXANOS**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção de grau de Doutor em Química

Prof^a. Dr^a. Griselda Barrera Galland
Orientadora

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Co-orientador

Porto Alegre, 20 de abril de 2007

AGRADECIMENTOS

- Aos professores Dr^a. Griselda Barrera Galland, Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos e Dr. Ian Sydney Butler pela orientação e co-orientação desta tese, pelos ensinamentos, pelo apoio e pela amizade;
- A minha família pelo carinho e compreensão durante estes quatro anos;
- A família Butler que me recebeu em sua casa durante o estágio doutorando no exterior;
- Aos bolsistas Muriel Antonow e Rubens Bisatto pelo auxílio na realização dos experimentos;
- A todos os colegas dos laboratórios K-106 (IQ/UFRGS) e 335 (McGill University) pelo trabalho em conjunto e pela amizade;
- Aos professores Dr. Carlos Rodolfo Wolf, (*Ipiranga Petroquímica*), Dr^a. Ione Maluf Baibich (IQ/UFRGS) e Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior (IQ/UFRGS) pela participação na Banca de Qualificação;
- Aos professores Dr. Raul Quijada, (*Universidad de Chile*), Dr. Carlos Rodolfo Wolf, Dr^a. Ione Maluf Baibich e Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior pela participação na Banca Examinadora;
- Ao professor Dr. Roberto J.J. Williams e seus alunos, da *Universidad Nacional de Mar del Plata*, pela colaboração na síntese dos silsesquioxanos e sílicas solúveis;
- Ao professor Dr. Raul Quijada e seus alunos, da *Universidad de Chile*, pela colaboração na síntese de polietileno em reator de alta pressão;
- Ao Professor Dr. Ray L. Frost e seus alunos, da *Queensland University of Technology*, pela realização das análises de FT-IR-IES;
- Ao *Laboratório de Traçadores Isotópicos* do Instituto de Física desta universidade, pela realização das análises de RBS;
- Ao Dr. Fred Morin do Departamento de Química da *McGill University*, pela realização das análises de RMN no estado sólido;
- Ao Dr. Samir Elouatik do Laboratório de Caracterização de Materiais da *Université de Montréal*, pela realização das análises de PAS;
- Ao Prof. Vítor Fuenzalida e Dr. Boris Chornik do Departamento de Física da *Universidad de Chile*, pela colaboração nas análises de XPS;
- A CAPES e CNPq pela concessão da bolsa de doutorado;

- Ao PROSUL/CNPq e FAPERGS (Brasil); CONICET e ANPCyT, (Argentina); CONICYT (Chile); e NSERC (Canadá), pelo apoio financeiro.

ARTIGOS GERADOS A PARTIR DOS RESULTADOS DESCRITOS NA TESE

1. D. Bianchini, G.B. Galland, J.H.Z. dos Santos, R.J.J. Williams, D.P. Fasce, I.E. Dell'Erba, R. Quijada, M. Perez, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, 43 (2005) 5465.
2. D. Bianchini, M.M. Barsan, I.S. Butler, G.B. Galland, J.H.Z. dos Santos, D.P. Fasce, R.J.J. Williams, R. Quijada, *Spectrochem. Acta A* (2007) no prelo.
3. T. Velilla, R. Quijada, K. Delgado, D. Bianchini, G.B. Galland, J.H.Z. dos Santos, D.P. Fasce, R.J.J. Williams, *Journal of Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, submetido.
4. D. Bianchini, I.S. Butler, M.M Barsan, W. Martens, R.L. Frost, G.B. Galland, J.H.Z. dos Santos, *Spectrochem. Acta. A*, em elaboração.

ÍNDICE GERAL

Índice Geral.....	v
Índice de Figuras.....	viii
Índice de Tabelas.....	xii
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	xiv
Resumo.....	xvii
Abstract.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 - Catalisadores para produção de poliolefinas.....	3
2.1.1 Catalisadores Phillips.....	3
2.1.2 Catalisadores Ziegler-Natta (ZN).....	4
2.1.3 Catalisadores metallocênicos.....	4
2.2 – Cocatalisadores.....	6
2.2.1 Alquilalumínio.....	6
2.2.2 Compostos de boro.....	6
2.2.3 Metilaluminoxano (MAO).....	7
2.3 – Suportes.....	8
2.3.1 Suportes inorgânicos.....	8
2.3.2 Suportes orgânicos.....	16
2.3.3 Suportes híbridos orgânico-inorgânico.....	16
2.3.4 Catalisadores metallocênicos suportados.....	16
2.4 – Silsesquioxanos.....	20
2.5 – Métodos de imobilização de catalisadores metallocênicos.....	23
2.5.1 Adsorção direta do metalloceno sobre suportes inorgânicos.....	23
2.5.2 Adsorção do metalloceno sobre o suporte previamente funcionalizado com MAO.....	24
2.5.3 Adsorção do metalloceno sobre o suporte previamente funcionalizado com espaçadores.....	25
2.5.4 Síntese <i>in situ</i> de metallocenos suportados.....	26

2.5.5 Síntese de metallocenos suportados sobre sílicas híbridas.....	26
2.5.6 Imobilização de metallocenos <i>in situ</i>	27
2.6 – Técnicas de caracterização.....	28
2.6.1 Natureza dos grupamentos funcionais.....	29
2.6.2 Esfera de coordenação.....	33
2.6.3 Determinação do teor de metal.....	34
2.6.4 Natureza das fases.....	35
3. OBJETIVOS.....	36
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	37
4.1 – Materiais.....	37
4.2 - Preparação do POSS ou do SS imobilizado sobre a sílica.....	38
4.3 - Preparação dos catalisadores suportados.....	38
4.3.1 Metalloceno imobilizado sobre POSS ou SS.....	38
4.3.2 Metalloceno imobilizado sobre sílica.....	38
4.3.3 Metalloceno mobilizado sobre POSS/sílica ou SS/sílica.....	38
4.4 - Caracterização dos catalisadores e dos suportes.....	39
4.4.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS).....	39
4.4.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	39
4.4.3 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS).....	40
4.4.4 Espectroscopia fotoacústica (FT-IR-PAS).....	41
4.4.5 Espectroscopia de reflectância total atenuada (FT-IR-ATR).....	41
4.4.6 Espectroscopia de emissão (FT-IR-IES).....	41
4.4.7 Espectroscopia Raman.....	42
4.4.8 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis).....	42
4.4.9 Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível (UV-Vis-DRS).....	42
4.4.10 Ressonância magnética nuclear (RMN).....	42
4.4.11 Ressonância magnética nuclear no estado sólido.....	43
4.4.12 Análise termogravimétrica (TGA).....	43
4.4.13 Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS).....	43

4.4.14 Espectroscopia de raio-X em baixo ângulo (SAXS).....	43
4.4.15 Análise elementar CHN.....	44
4.5 - Reações de polimerização.....	44
4.5.1 Polimerizações realizadas com diferentes sistemas e razões Al/Zr.....	44
4.5.2 Polimerizações realizadas com diferentes pressões.....	45
4.6 - Caracterização dos polímeros.....	45
4.6.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC).....	45
4.6.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1 – Caracterização.....	47
5.1.1 Catalisador Cp_2ZrCl_2	47
5.1.2 Silsesquioxanos (POSS).....	51
5.1.3 Interações entre o catalisador metalocênico e o silsesquioxano.....	60
5.1.4 Interações entre o silsesquioxano e a sílica comercial.....	81
5.1.5 Interações entre o catalisador e a sílica modificada com silsesquioxano.....	93
5.1.6 Sílicas solúveis (SS).....	98
5.1.7 Cp_2ZrCl_2 imobilizado sobre sílica modificada com SS.....	100
5.2 - Reações de polimerização.....	114
5.2.1 Sistemas contendo silsesquioxanos.....	114
5.2.2 Sistemas contendo sílica solúvel.....	125
6. CONCLUSÕES.....	131
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Espectros de (a) FT-IR-PAS e (b) Raman para Cp_2ZrCl_2 (em destaque, a região entre 400 e 220 cm^{-1}).....	48
Figura 2: Espectro de FT-IR-PAS para POSS3.....	52
Figura 3: Espectro Raman para POSS3.....	55
Figura 4: Espectros de emissão para o POSS3.....	57
Figura 5: Deconvolução das bandas de estiramento OH para os espectros de emissão obtidos em (a) 150 , (b) 500 e (c) 950°C	58
Figura 6: Deconvolução das bandas de estiramento assimétrico SiO(Si) para os espectros de emissão obtidos em (a) 500 e (b) 950°C	60
Figura 7: Espectro de investigação do POSS3 obtido por XPS.....	61
Figura 8: Espectros (a) FT-IR-PAS e (b) Raman para o sistema Zr:POSS3 (1:1) (ambos com a região de maior interesse expandida).....	64
Figura 9: Espectros de UV-Vis da solução do catalisador Cp_2ZrCl_2 titulado com (a) 0 , (b) 100 , (c) 200 e (d) $1000\ \mu\text{L}$ da solução do POSS3.....	69
Figura 10: Espectros de UV-Vis da solução do catalisador Cp_2ZrCl_2 titulado com (a) 0 , (b) 100 , (c) 200 e (d) $1000\ \mu\text{L}$ da solução do POSS1.....	70
Figura 11: Curvas de titulação fotométrica para alíquotas de POSS1 e POSS3 adicionadas às soluções do precursor catalítico. Absorbância para a banda em 290 nm	72
Figura 12: Espectros de RMN ^1H em solução para (a) POSS3, (b) Cp_2ZrCl_2 e (c) Zr:POSS3 (1:1) na região de prótons aromáticos.....	73

Figura 13: Espectro RMN ^{13}C de Zr:POSS3 (1:1) no estado sólido.....	74
Figura 14: Espectros de RMN ^{29}Si no estado sólido para (a) POSS3 e (b) Zr:POSS3 (1:1).....	76
Figura 15: Espectros de emissão para Zr:POSS3 (1:1).....	77
Figura 16: Curvas de análise termogravimétrica diferencial.....	78
Figura 17: Espectros de emissão deconvoluídos na região de estiramento OH, (a) POSS3 a 150°C, (b) Zr:POSS3 (1:1) a 150°C e (c) Zr:POSS3 (1:1) a 500°C.....	79
Figura 18: . Espectros de emissão deconvoluídos na região de estiramento assimétrico SiO(Si), (a) POSS3 a 500°C, (b) Zr:POSS3 a 500°C e (c) Zr:POSS3 a 1000°C.....	80
Figura 19: Pico de Si (2p) em 102,8 eV como função do teor inicial de POSS3/SiO ₂	82
Figura 20: Espectros de RMN ^{29}Si no estado sólido para (a) sílica ativada a 450°C e (b) 10% POSS3/SiO ₂	83
Figura 21: Curvas de TG obtidas para os sistemas contendo (a) 10,0% POSS3/SiO ₂ - 110°C, (b) 0,5% POSS3/SiO ₂ – 110°C e (c) 0,5% POSS3/SiO ₂ - 450°C.....	84
Figura 22: Espectros de DRIFTS para (a) sílica CS-2133 ativada a 450°C, (b) 0,5% POSS3/SiO ₂ e (c) 0,5% Zr/POSS3/SiO ₂	86
Figura 23: Espectros FT-IR no modo de absorvância para (a) sílica Aerosil® ativada A 450°C, (b) 0,5% POSS3/SiO ₂ e (c) 0,5% Zr/POSS3/SiO ₂	88
Figura 24: Espectros de DRIFTS para (a) sílica Grace 948 ativada a 450°C, (b) 0,5% POSS3/SiO ₂ e (c) 10,0% POSS3/SiO ₂	89

Figura 25: Espectros de (a) DRIFTS, (b) ATR e (c) PAS para a sílica modificada Com 10% POSS3/SiO ₂	91
Figura 26: Espectros de emissão para a 10,0% POSS3/SiO ₂ obtidos em (a) 150, (b) 200, (c) 450 e (d) 1000°C.....	92
Figura 27: Derivada da perda de massa para as sílicas solúveis SS1 e SS2.....	99
Figura 28: Espectro de DRIFTS das sílicas solúveis (a) SS1 e (b) SS2.....	100
Figura 29: Espectro de DRIFTS da (a) sílica ativada a 450°C, (b) 0,5% SS1/SiO ₂ e (c) 0,5% Zr/SS1/SiO ₂	101
Figura 30: Espectro de DRIFTS da (a) sílica ativada a 110°C, (b) 0,5% SS1/SiO ₂ e (c) 0,5% Zr/SS1/SiO ₂	102
Figura 31: Espectro de DRIFTS para (a) sílica ativada a 450°C, (b) 25% SS1/SiO ₂ e (c) 5% Zr/SS1/SiO ₂	104
Figura 32: Espectros de DRIFTS da (a) sílica ativada a 450°C, (b) 25% SS1/SiO ₂ e (c) 5% Zr/SS1/SiO ₂ na região de estiramentos SiO(Si).....	105
Figura 33: Espectro de ATR da (a) sílica ativada a 450°C, (b) 25% SS1/SiO ₂ e (c) 5% Zr/SS1/SiO ₂ na região de estiramentos SiO(Si).....	106
Figura 34: Espectros de DRS de (a) SiO ₂ , (b) Cp ₂ ZrCl ₂ . (c) SS1, (d) 25% SS1/SiO ₂ e (e) 5% Zr/SS1/SiO ₂	107
Figura 35: Espectros de RMN ²⁹ Si para (a) SS1, (b) sílica ativada a 450°C, (c) 25% SS1/SiO ₂ e (d) 5% Zr/SS1/SiO ₂	108
Figura 36: Espectro de RMN ¹³ C para (a) SS1, (b) 25% SS1/SiO ₂ e (c) 5% Zr/SS1/SiO ₂	110

Figura 37: Perfil esférico de espalhamento para a sílica Grace 948.....	112
Figura 38: Log I × log q para SS2 analisado em d ₁	113
Figura 39: Atividade catalítica em função da razão Al/Zr (MAO) para os diferentes sistemas catalíticos (n _{Zr} = 3×10 ⁻⁶ mol, P = 1,6 bar, T = 60°C, t = 30 min, V = 300 mL). Foi utilizado POSS3a.....	115
Figura 40: Atividade catalítica em função do tipo de silsesquioxano para diferentes métodos de contato entre POSS e catalisador (n _{Zr} = 3×10 ⁻⁶ mol, P = 1,6 bar, T = 60°C, t = 30 min, razão Al/Zr = 1000, V = 300 mL). Foi utilizado POSS3b.....	118
Figura 41: Atividade catalítica para os diversos sistemas (n _{Zr} = 3×10 ⁻⁶ mol, P = 1,6 bar, T = 60°C, t = 30 min, razão Al/Zr = 1000, V = 300 mL). Foi utilizado POSS3a.....	120
Figura 42: Produtividade em função da pressão de etileno nas reações de polimerização dos catalisadores suportados sobre sílicas modificadas com diferentes silsesquioxanos (n _{Zr} = 3×10 ⁻⁶ mol, T = 60°C, t = 30 min, razão Al/Zr = 1500, V = 450 mL). Foi utilizado POSS3b.....	121
Figura 43: Atividade catalítica obtida para diferentes métodos contendo as sílicas solúveis SS1 e SS2 (n _{Zr} = 3×10 ⁻⁶ mol, P = 1,6 bar, T = 60°C, t = 30 min, razão Al/Zr = 1000, V = 300 mL).....	126
Figura 44: Atividade catalítica para os sistemas <i>in situ</i> com razão Al/Zr variável (n _{Zr} = 3×10 ⁻⁶ mol, P = 1,6 bar, T = 60°C, t = 30 min, V = 300 mL).....	128

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Características dos suportes.....	17
Tabela 2: Locais onde os sistemas catalíticos foram caracterizados.....	40
Tabela 3: Espectro vibracional do catalisador Cp_2ZrCl_2 obtido por Raman e fotoacústica.....	49
Tabela 4: Principais modos vibracionais do POSS3 por FT-IR-PAS e Raman.....	55
Tabela 5: Resultados da deconvolução do espectro de alta resolução de C (1s) para o POSS3 puro e após reação com o catalisador $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	62
Tabela 6: Energia de ligação do Zr ($3d^{5/2}$) para o catalisador $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, para o mesmo catalisador imobilizado sobre sílica e adicionado sobre POSS3.....	62
Tabela 7: Modos de vibração do Zr:POSS3 (1:1) nos espectros de fotoacústica e Raman.....	66
Tabela 8: Energia, comprimento de onda e absorvidade molar das bandas do catalisador Cp_2ZrCl_2	69
Tabela 9: Exemplo de compostos de silício conforme a nomenclatura usual.....	75
Tabela 10: Teor de zircônio fixado sobre sílica pura ou sílicas modificadas com POSS3.....	93
Tabela 11: Energia de ligação do Zr ($3d^{5/2}$) para o catalisador $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ imobilizado sobre sílicas modificadas com POSS3 e MAO.....	95
Tabela 12: Composição elementar das sílicas solúveis e sílicas modificadas com SS (0,5% SS/SiO ₂).....	101

Tabela 13: Razão entre as áreas das bandas de silanóis isolados e harmônicos do esqueleto da sílica.....	103
Tabela 14: Teor de zircônio determinado por RBS.....	106
Tabela 15: Deslocamento químico e atribuição dos picos de RMN ¹³ C do SS1.....	111
Tabela 16: Propriedade dos polímeros obtidos com o catalisador homogêneo e para sistemas contendo POSS3 com diferentes razões Al/Zr. Foi utilizado POSS3a.....	116
Tabela 17: Propriedades dos polímeros obtidos com diferentes silsesquioxanos (Razão Al/Zr = 1000). Foi utilizado POSS3b.....	119
Tabela 18: Propriedade dos polímeros obtidos com os catalisadores homogêneos e suportados testados em reações de polimerização com diferentes pressões.....	123
Tabela 19: Atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos com a adição de substâncias contendo grupos funcionais coordenantes.....	124
Tabela 20: Propriedades dos polímeros obtidos a partir de sistemas catalíticos contendo SS1 ou SS2.....	127
Tabela 21: Propriedades dos polímeros obtidos com o sistema <i>in situ</i> e razão Al/Zr variável.....	129
Tabela 22: Efeito do tratamento térmico da sílica solúvel SS2 (60°C, vácuo, 1 h).....	130

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

PE - polietileno

LDPE – polietileno de baixa densidade

MDPE – polietileno de média densidade

HDPE – polietileno de alta densidade

LLDPE – polietilenos linear de baixa densidade

a-PP – polipropileno atático

i-PP – polipropileno isotático

s-PP – polipropileno sindiotático

ZN – Ziegler-Natta

Cp – ciclopentadienila

Ind – indenila

Flu – fluorenila

Me – metila

Et - etila

MAO – metilaluminoxano

SMAO – sílica comercial modificada com MAO

TEA – trietilalumínio

TIBA - triisobutilalumínio

MCM – *Mobil composition of matter*

UDDBP - *ultradispersed diamond black powder*

HOPG – grafite pirolítico altamente ordenado

POSS – *polyhedral oligomeric silsesquioxane*

SS – sílica solúvel

PTI - (*p*-toluil) isocianato

PGE - fenilglicidiléter

THF – tetrahidrofurano

TEOS - tetraetóxisilano

HOMO - orbital molecular ocupado de maior energia

LUMO - orbital molecular não ocupado de menor energia

LMCT - transferência de carga do ligante para o metal

MLCT - transferência de carga do metal para o ligante

λ - comprimento de onda
 ε - absorvidade molar
DFT – teoria da densidade funcional
 ν - estiramento
 δ - deformação do tipo tesoura
 ω - deformação do tipo balanço
i.p. - no plano
o.p. - fora do plano
w – fraca
m – média
s – forte
vs – muito forte
sh – ombro

q – vetor de onda

I - intensidade

d – distância

M_w – massa molar ponderal média

M_w/M_n – distribuição de massa molar, polidispersão

T_m – temperatura de fusão

χ_c - cristalinidade

RESUMO

Neste estudo, silsesquioxanos (POSS) foram empregados como suportes ou modificadores de sílica em sistemas catalíticos heterogêneos. Os silsesquioxanos são constituídos por estruturas octaédricas (T8), nonaédricas (T9(OH)) e decaédricas (T10) contendo grupos orgânicos volumosos e ramificados ligados aos átomos de silício. Os silsesquioxanos foram impregnados com catalisadores metalocênicos, os quais foram imobilizados também sobre sílicas previamente modificadas com POSS. As interações metaloceno-POSS, POSS-sílica e metaloceno-POSS-sílica foram investigadas por diversas técnicas de caracterização, tais como FT-IR-ATR, FT-IR-PAS, FT-IR-IES, DRIFTS, Raman, TGA, RMN no estado sólido, XPS e RBS. Os resultados mostraram que o catalisador metalocênico fixa-se sobre o silsesquioxano através de ligações químicas com o álcool do grupo orgânico, gerando segmentos Zr-O-C e espécies de hidrocloreto de amina. Além disso, os heteroátomos presentes nos grupos orgânicos do POSS podem se coordenar ao metaloceno. A imobilização do metaloceno sobre a sílica modificada com POSS resulta na formação de duas espécies catalíticas, uma delas imobilizada sobre o silsesquioxano e a outra imobilizada diretamente sobre a superfície da sílica.

As sílicas solúveis (SS), resultantes da adição de TEOS durante a síntese do silsesquioxanos, também foram testadas como suportes ou modificadores de sílicas comerciais em catalisadores metalocênicos suportados. Os sistemas catalíticos foram caracterizados por FT-IR-ATR, DRIFTS, UV-Vis-DRS, RMN no estado sólido, SAXS, RBS e análise elementar. Os resultados mostraram que as sílicas solúveis têm um maior teor de silanóis do que os silsesquioxanos.

Os sistemas catalíticos foram testados em reações de polimerização de etileno. Os silsesquioxanos e as sílicas solúveis mostraram-se eficientes como modificadores da sílica comercial, melhorando a atividade catalítica com respeito ao metaloceno imobilizado diretamente sobre a sílica. Os polímeros obtidos com sistemas heterogêneos apresentaram massas molares maiores do que aqueles obtidos com catalisadores homogêneos.

ABSTRACT

In this study, silsesquioxanes (POSS) were employed as supports or silica modifiers in heterogeneous catalytic systems. The silsesquioxanes are formed by the octahedral (T8), nonahedral (T9(OH)) and decahedral (T10) structures containing bulky and branched organic groups linked to the silicon atoms. The silsesquioxanes were impregnated with metallocene catalysts, which were immobilized also on POSS-modified silicas. The metallocene-POSS, POSS-silica and metallocene-POSS-silica interactions were investigated by many characterization techniques, such as FT-IR-ATR, FT-IR-PAS, FT-IR-IES, DRIFTS, Raman, TGA, solid state RMN, XPS and RBS. The results have shown that the metallocene catalyst is immobilized on silsesquioxane by chemical bonds with alcohol of organic groups, generating Zr-O-C moieties and amine hydrochloride species. Besides, the heteroatoms of organic groups can be coordinated by the metallocene. The immobilization of metallocene on POSS-modified silica leads to a formation of two catalytic species, one of them immobilized on silsesquioxane and the other one immobilized directly on silica surface.

Soluble silicas (SS), which result from the addition of TEOS during the silsesquioxane synthesis, were also employed as support or silica modifier for heterogeneous metallocene catalysts. The catalytic systems were characterized by FT-IR-ATR, DRIFTS, UV-Vis-DRS, solid state RMN, SAXS, RBS e elemental analysis. The results have shown that the soluble silicas have higher silanol content than silsesquioxanes.

The catalytic systems were employed in ethylene polymerization reactions. The silsesquioxanes and the soluble silicas were efficient as a silica modifier, improving the catalytic activity regarding to metallocene immobilized on bare silica. The polymers obtained with heterogeneous systems have shown molecular weight higher than that obtained with homogeneous catalysts.

1. INTRODUÇÃO

A descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta (ZN) possibilitou a polimerização de α -olefinas para obtenção de polímeros estereorregulares, que apresentam uma ampla aplicação tecnológica. Contudo, foi o desenvolvimento dos catalisadores metallocênicos por Kaminsky e Sinn, na década de 80, que abriu uma nova possibilidade de materiais até então não passíveis de serem obtidos por catalisadores Ziegler-Natta. Os catalisadores metallocênicos são compostos organometálicos de metais de transição do grupo 4 (Ti, Zr, Hf), ligados a pelo menos um anel aromático do tipo ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu). O comportamento destes catalisadores é regulado por efeitos estéricos e eletrônicos e pode ser controlado pela modificação do metal, dos ligantes aromáticos, dos substituintes destes ligantes e das pontes entre eles. A variação destes parâmetros torna os catalisadores metallocênicos extremamente versáteis na obtenção de produtos com propriedades pré-definidas (*tailor-made*).

Os metallocenos são conhecidos também como catalisadores de sítio único (*single-site*) e polimerizam com eficiência etileno, propileno e α -olefinas lineares e cíclicas. A estreita distribuição de massa molar e a capacidade de incorporar comônômeros de forma homogênea resultam em polímeros com ótimas propriedades mecânicas e ópticas. Entretanto, a natureza homogênea dos catalisadores metallocênicos requer a utilização de grandes quantidades de cocatalisador para garantir uma alta atividade catalítica. Ao contrário dos catalisadores Ziegler-Natta, os catalisadores metallocênicos não podem ser cocatalisados por alquilalumínios comumente utilizados e necessitam de grandes quantidades de metilaluminoxano (MAO) para gerar e estabilizar as espécies catalíticas. Além disso, os catalisadores metallocênicos são solúveis em solventes aromáticos, tais como tolueno, e a necessidade de utilizar um solvente tóxico que requer destilação e posterior remoção do produto final, representa uma grande desvantagem.

A utilização de catalisadores metallocênicos solúveis, portanto, é inviável sem a devida adaptação aos processos industriais em operação atualmente ou sem o desenvolvimento de novas tecnologias. A heterogeneização constitui uma alternativa para a utilização destes catalisadores, o que pode reduzir a quantidade de MAO necessário e também permitir o controle da morfologia dos polímeros. Em geral, a atividade catalítica diminui quando catalisadores metallocênicos são suportados e a escolha do suporte a ser utilizado é de fundamental importância. Para catalisadores metallocênicos, a sílica é o suporte mais utilizado devido a características tais como elevada área específica,

possibilidade de controle da morfologia, boas propriedades de fragmentação necessárias nas reações de polimerização e grupos funcionais (silanóis) para fixação do catalisador. Muitos estudos demonstram que a modificação da sílica com organosilanos, MAO ou boranos produz melhores resultados quanto à atividade catalítica, às vezes também quanto às propriedades dos polímeros, do que quando os catalisadores metalocênicos são suportados diretamente sobre a sílica. Estes modificadores desempenham papéis importantes na estabilização dos sítios ativos ou exercendo a função de espaçadores entre espécie-espécie e superfície-espécie. Neste contexto, propomos a utilização de silsesquioxanos (POSS) como novos suportes ou modificadores da sílica. Os silsesquioxanos são constituídos por estruturas poliédricas de Si-O-Si contendo grupos orgânicos ligados aos átomos de silício, o que confere solubilidade. Os silsesquioxanos apresentam grupos funcionais que simulam aqueles encontrados na sílica, tais como hidroxilas vicinais, geminais, isoladas e grupos siloxanos.

Na presente tese, o capítulo 2 abordará conceitos e informações necessárias para o desenvolvimento do capítulo de resultados e discussões, tais como catalisadores, cocatalisadores, suportes e métodos de imobilização de metalocenos. Os objetivos gerais e específicos desta tese estão descritos no capítulo 3, enquanto o capítulo 4 visa descrever os materiais e métodos utilizados na preparação dos sistemas catalíticos, bem as técnicas utilizadas na caracterização destes. O capítulo 5 apresenta e discute os resultados obtidos com relação à caracterização dos sistemas catalíticos e sua utilização em reações de polimerização de etileno. Finalmente, as conclusões desta tese estão apresentadas no capítulo 6.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Catalisadores para produção de poliolefinas:

Os primeiros processos de polimerização de etileno, desenvolvidos a partir de 1930, eram baseados em sistemas radicalares cuja polimerização era iniciada pela adição de peróxidos. Ainda hoje, polímeros ramificados e com baixa densidade (LDPE) são produzidos por polimerização radicalar devido ao baixo custo de produção e excelentes propriedades ópticas do produto. As longas ramificações conferem estas propriedades ópticas, enquanto a larga polidispersão é responsável pela fácil processabilidade do polietileno. Além disso, os polímeros não apresentam resíduos metálicos provenientes do uso de catalisadores.

Apesar destas propriedades de interesse, os polietilenos obtidos por polimerização radicalar não apresentam resistência mecânica e são necessárias condições reacionais severas, temperaturas entre 200 e 300°C e pressões acima de 1000 bares. A emissão de uma grande quantidade de hidrocarbonetos na atmosfera e a decomposição do produto pela aplicação de elevadas temperaturas também são problemas relacionados a este processo de polimerização.¹

A partir da década de 50, catalisadores de coordenação Phillips, Ziegler-Natta (ZN) e metallocenos foram desenvolvidos para reações de polimerização:

2.1.1 Catalisadores Phillips

Os polímeros obtidos com catalisadores Phillips, baseados em CrO₃ imobilizado sobre sílica, apresentam boas propriedades mecânicas, mas propriedades ópticas pobres. Isto se deve à presença de cadeias com massa molar muito grande. Estes catalisadores não respondem eficientemente à adição de H₂ no controle da massa molar. São de baixo custo, fáceis de serem preparados e não necessitam de cocatalisadores. Além disso, condições mais amenas podem ser utilizadas, temperaturas de 90 a 105°C e pressões de 25 a 40 bares. Entretanto, a baixa atividade catalítica resulta em polímeros com elevado teor de metal residual. Devido a uma série de fatores que leva em consideração o tamanho dos poros, a topologia da superfície, o ambiente químico, as interações estéreo-eletrônicas entre Cr e sílica ou entre os próprios íons de Cr, diversas espécies catalíticas são geradas sobre a superfície, caracterizando este sistema como multi sítios. Assim, a polidispersão do polímero costuma ser bastante larga, com cadeias de massa molar muito grande e muito

pequena. Polietilenos de média (MDPE) e alta (HDPE) densidade podem ser produzidos com estes sistemas catalíticos.¹

2.1.2 Catalisadores Ziegler-Natta (ZN)

Os catalisadores Ziegler-Natta, baseados em sistemas heterogêneos de $TiCl_3/MgCl_2$ e $TiCl_4/MgCl_2$, apresentam uma versatilidade maior do que os catalisadores Phillips. Homô e co- polimerizam com eficiência etileno e propileno sob condições amenas utilizando processos em solução, suspensão (*slurry*), massa (*bulk*) e fase gás. A morfologia esférica do produto pode ser obtida pelo uso do suporte $MgCl_2$ esferoidal. Os catalisadores ZN também são multi sítios e a polidispersão dos polímeros formados pode ser relativamente estreita ou significativamente larga, dependendo do processo e das condições de reação. Apresentam uma resposta moderada ao H_2 e uma incorporação pequena e irregular do comonômero, variando conforme o tamanho de cadeia. Os catalisadores ZN necessitam de cocatalisadores do tipo alquilalumínio e são muito ativos, deixando pouco resíduo metálico. Várias gerações destes catalisadores têm sido desenvolvidas com o objetivo de aumentar a atividade catalítica e a estéreo regularidade, o que pode ser feito com o uso de doadores internos e externos de elétrons. A produção de polipropileno isotático (*i*-PP) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) foram realizações importantes que seguiram o desenvolvimento dos catalisadores ZN. Entretanto, a falta de cadeias com ramificações longas no LLDPE obtido com catalisadores ZN resulta em propriedades ópticas inferiores comparadas ao LDPE produzido por polimerização radicalar. A diversidade de sítios catalíticos é responsável pela produção de polipropileno com um alto teor de extraíveis (*a*-PP), que são frações com menor massa molar e podem ser removidas pelo uso de solventes.¹

2.1.3 Catalisadores metalocênicos

Os catalisadores metalocênicos utilizados em reações de polimerização são compostos organometálicos com metais de transição do grupo 4 (Ti, Zr e Hf) ligados a anéis aromáticos do tipo ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu). Os anéis aromáticos podem estar ligados entre si por pontes de silício ou metileno, assim como podem ter substituintes do tipo alquil ou aril. Os ligantes cloro ou alquil ligados diretamente ao metal desempenham um papel importante na ativação do precursor catalítico. Essa variabilidade, associada com as condições de reação, faz com que os catalisadores metalocênicos sejam bastante versáteis. A manipulação dos efeitos estéricos e

eletrônicos permite a obtenção de produtos com características singulares, que não podem ser obtidos com outros sistemas catalíticos.²⁻⁴ Os metallocenos podem ser utilizados em reações de polimerização em solução, suspensão, massa e fase gás. Para utilização em reações em suspensão e fase gás, esses catalisadores devem ser imobilizados sobre suportes inertes. Os catalisadores metalocênicos são de natureza homogênea e como sua estrutura é discreta, ao contrário dos catalisadores Phillips e ZN, cada molécula corresponde a um sítio ativo em potencial, o que torna previsível sua atividade catalítica e as propriedades dos polímeros. A característica de sítio único (*single-site*) dos metallocenos é responsável pela estreita polidispersão dos polímeros, dificultando sua processabilidade. Entretanto, o uso combinado de catalisadores metalocênicos com diferentes propriedades estéreo-eletrônicas produz polímeros com características bimodais, com boas propriedades mecânicas e fácil processabilidade.¹

Os catalisadores metalocênicos homo- e co- polimerizam com eficiência etileno, propileno, α -olefinas maiores, dienos, cicloolefinas e estireno, sendo que estes últimos não podem ser obtidos com outros sistemas catalíticos. Os comonômeros são incorporados de maneira homogênea nas cadeias de polímero, independentemente de sua massa molar. Os polímeros apresentam melhores propriedades ópticas quando comparado aos catalisadores Phillips e ZN, boas propriedades mecânicas e baixos teores de extraíveis. A atividade catalítica é alta e o resíduo metálico, insignificante. Além disso, os metais utilizados não são tóxicos como no catalisador Phillips. Entretanto, as espécies catalíticas catiônicas dos metallocenos devem ser geradas e estabilizadas pela adição de um cocatalisador. O metilaluminoxano (MAO) é o cocatalisador mais eficiente, mas o seu elevado custo, aliado a grande quantidade que deve ser adicionada e o teor de alumínio deixado no polímero são desvantagens de sua utilização. O resíduo de alumínio gera estática no produto e também outros problemas operacionais. Os metallocenos apresentam uma excelente resposta a H₂ e a imobilização sobre suportes inorgânicos de morfologia esférica permite o controle da morfologia do polímero. Polietilenos de média e alta densidade, linear de baixa densidade e polipropileno são produzidos por estes catalisadores. LLDPE apresenta propriedades ópticas e de processabilidade comparáveis com LDPE, mas com melhores propriedades mecânicas. A régio- e estéreo-seletividade destes catalisadores permite a síntese de polipropileno isotático (*i*-PP) e sindiotático (*s*-PP) sob condições reacionais viáveis e sem a necessidade de adicionar doadores de elétrons.¹

2.2 – Cocatalisadores:

Os cocatalisadores são ácidos de Lewis que tem como função gerar espécies ativas em catalisadores ZN e metallocênicos. São baseados nos elementos boro e alumínio do grupo 13 da tabela periódica, ligados a átomos de cloro ou grupos orgânicos R. A seguir, serão abordados os cocatalisadores utilizados em reações de polimerização com catalisadores metallocênicos.

2.2.1 Alquilalumínio

Os alquilalumínios são largamente utilizados como cocatalisadores em reações de polimerização com sistemas Ziegler-Natta. Entretanto, ao contrário destes, os catalisadores metallocênicos não podem ser cocatalisados por alquilalumínios comuns, tais como trietilalumínio (TEA) ou trimetilalumínio (TMA). Os alquilalumínios são fortes agentes de alquilação e produzem espécies catalíticas geralmente inativas no caso de catalisadores metallocênicos. Além disso, são pouco volumosos e não tem a capacidade de estabilizar estas espécies geradas. Ainda assim, muitos estudos foram realizados utilizando-se alquilalumínios, com o objetivo de substituir parcialmente o MAO ou reduzir sua quantidade nestes sistemas. Os alquilalumínios apresentam baixo custo, larga disponibilidade e são estáveis. No caso de alguns zirconocenos suportados sobre cloreto de magnésio, a atividade catalítica pode ser melhorada pelo uso de trietilalumínio (AlR_3), quando comparada com aquela do catalisador homogêneo cocatalisado por AlR_3 . Ainda assim, a atividade catalítica é muito menor do que aquela obtida para o catalisador homogêneo cocatalisado por MAO.⁵

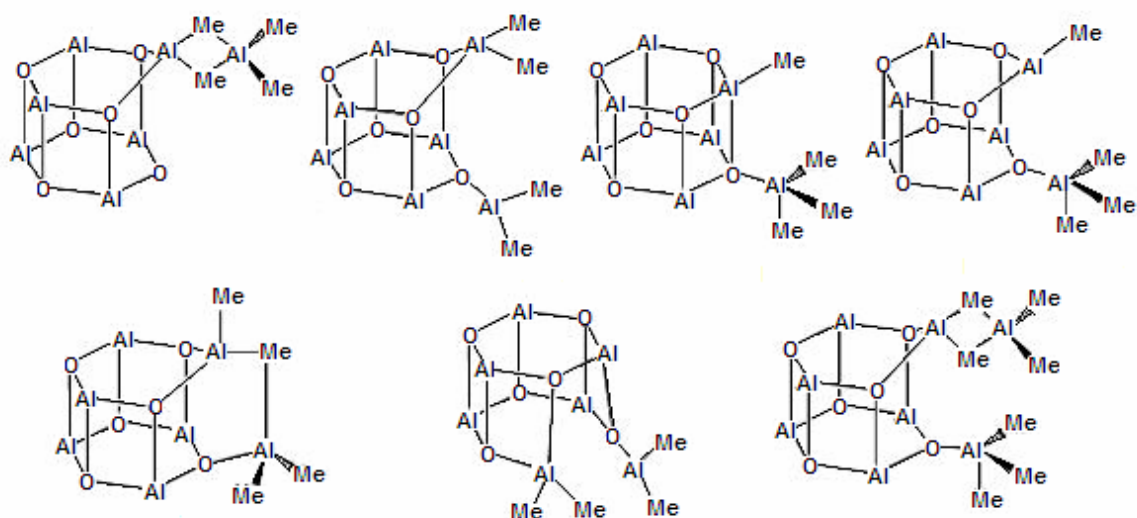
2.2.2 Compostos de boro

Compostos de boro ligados a grupos aril perfluorinados ($\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$) podem ser utilizados como cocatalisadores para metallocenos. O ânion formado pelo cocatalisador de boro coordena-se fracamente ao catalisador, formando um par iônico cuja espécie catalítica é mais acessível à inserção do monômero. A possibilidade de ocorrer lixiviação da espécie catalítica imobilizada sobre um suporte (*leaching*) é menor quando cocatalisadores de boro são empregados e a atividade catalítica é comparável com aquela obtida utilizando-se MAO.⁶ Embora o custo dos compostos de boro seja elevado, a ativação é mais eficiente e uma razão B/M (M = Ti, Zr e Hf) menor é necessária para ativar o precursor catalítico. Além disso, a natureza discreta destes cocatalisadores facilita a compreensão dos

resultados para os sistemas catalíticos.⁷ Entretanto, a massa molar dos polímeros produzidos com metallocenos ativados por estes cocatalisadores costuma ser baixa, resultando em produtos com propriedades mecânicas pobres.

2.2.3 Metilaluminoxano (MAO)

O MAO, um alquilaluminoxano, é considerado o melhor cocatalisador para metallocenos, tendo importantes atribuições nas reações de polimerização: (i) alquilar o precursor catalítico, (ii) abstrair a metila do complexo alquilado, com o objetivo de gerar a espécie catiônica estabilizada, (iii) reativar espécies inativas do metalloceno e (iv) capturar as impurezas do meio reacional (*scavenger*). O MAO pode ser obtido pela hidrólise controlada do TMA e sua estrutura não é completamente elucidada. Entretanto, uma alta razão Al/M é necessária para evitar reações de desativação bimolecular do catalisador homogêneo. Os catalisadores metallocênicos são solúveis em solventes aromáticos, tais como tolueno, e a formação da espécie catalítica catiônica é facilitada neste meio. O MAO é mais solúvel em tolueno, embora de forma limitada, do que em solventes alifáticos normalmente utilizados para catalisadores ZN (hexano ou ciclohexano). Assim, a necessidade de utilizar um solvente tóxico, que requer destilação e posterior remoção do produto final, representa uma grande desvantagem. Por outro lado, o uso de MAO em solventes alifáticos representaria um desperdício deste cocatalisador de elevado custo. Alguns estudos foram realizados substituindo-se as metilas do MAO por outros grupos R, com o objetivo de tornar o alquilaluminoxano mais solúvel em solventes alifáticos. Contudo, a adição de ligantes volumosos dificulta a formação do par iônico entre MAO e o catalisador.⁸ Estruturas lineares, cíclicas, em forma de folhas e em forma de gaiola já foram sugeridas para o MAO, sendo que esta última é a mais aceita. A estrutura em forma de gaiola possui átomos de alumínio tetracoordenados e átomos de oxigênio tricoordenados.⁹ A estrutura volumosa confere ao MAO a possibilidade de estabilizar eficientemente a espécie catiônica do metalloceno. O Esquema I, adaptado da referência⁹, mostra as possíveis estruturas do MAO contendo uma ou duas moléculas de TMA. As metilas ligadas aos átomos de alumínio não estão mostradas.



Esquema I

2.3 - Suportes:

A imobilização de catalisadores metalocênicos sobre suportes pode ser uma alternativa para adaptar estes sistemas homogêneos em plantas industriais já existentes. Entretanto, a escolha incorreta do suporte pode acarretar em uma perda significativa da atividade catalítica e das propriedades desejadas para o polímero.

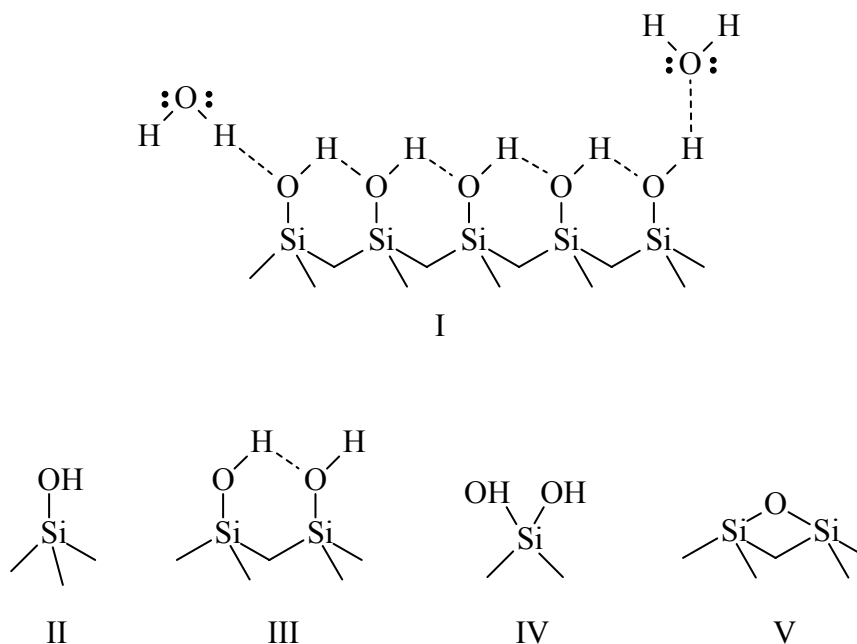
O suporte ideal apresenta características tais como: elevada superfície específica, sítios para fixação do catalisador, propriedades térmicas e mecânicas que permitam seu uso nas condições de reação comumente empregadas e inércia química com relação à mistura reacional. Os compostos utilizados como suportes podem ser de origem orgânica, inorgânica ou mesmo híbridos.

2.3.1 Suportes inorgânicos

Os suportes inorgânicos apresentam uma elevada estabilidade térmica e permitem o controle de fatores difusionais. Entretanto, este tipo de suporte costuma apresentar vários tipos de grupos funcionais sobre a superfície, o que pode gerar uma heterogeneidade de espécies catalíticas. Em alguns casos, a funcionalização da superfície garante um melhor desempenho do sólido como suporte.

Sílica (SiO_2)

As sílicas géis são sólidos amorfos que apresentam uma leve acidez de Brønsted e área específica entre 200 e 800 m^2/g . As sílicas são constituídas por uma camada de grupos silanóis (Si-OH) na superfície, que pode adsorver fisicamente moléculas de água (I). As sílicas devem ser submetidas a tratamento térmico para serem utilizadas como suporte. O aumento da temperatura leva à dessorção de água e dehidroxilação da superfície. Dependendo da temperatura de ativação da sílica, diferentes grupos podem ser encontrados sobre a superfície, tais como silanóis isolados (II), vicinais (III), geminais (IV) e grupos siloxanos (V).



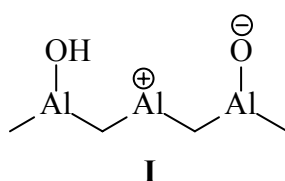
Esquema II

À medida que a temperatura de ativação aumenta, a presença de grupos siloxanos torna-se relevante na superfície. Estes grupos são tensionados, o que resulta da distorção dos ângulos O-Si-O e Si-O-Si . Até 400°C , os grupos siloxanos são reativos e é possível rehidratar a sílica através do rompimento destes grupos gerados durante a ativação. Entretanto, acima desta temperatura, os tetraedros de SiO_4 buscam aliviar a tensão através de rearranjos, o que torna a superfície resistente à rehidratação, ou seja, hidrofóbica.¹⁰

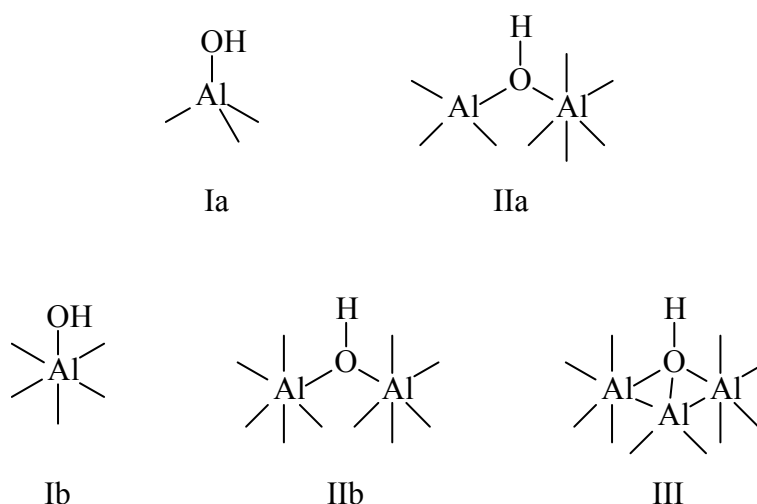
Alumina (Al_2O_3)

A alumina é um sólido constituído por estruturas micro-cristalinas. As formas γ e η da alumina apresentam superfície específica entre 150 e 250 m^2/g , enquanto a forma α apresenta uma superfície específica inferior a 20 m^2/g .

A alumina pode apresentar características ácidas ou básicas conforme o teor de desidratação da superfície. Os grupos hidroxila atuam como ácidos de Brønsted, enquanto os sítios Al^+ e AlO^- , gerados pelo aumento da temperatura, são considerados ácidos e bases de Lewis, respectivamente. A Estrutura I mostra os sítios ácidos e básicos encontrados na superfície de uma alumina ativada.



A cristalinidade da alumina permite que diferentes faces dos micro-cristais sejam expostas. Nestas faces, o número de coordenação do átomo de alumínio pode variar, o que caracteriza a alumina como tendo uma superfície mais heterogênea do que a sílica com respeito à acidez das hidroxilas. Knözinger e Ratnasamy¹¹ propuseram as estruturas mostradas no Esquema III para a superfície da alumina:

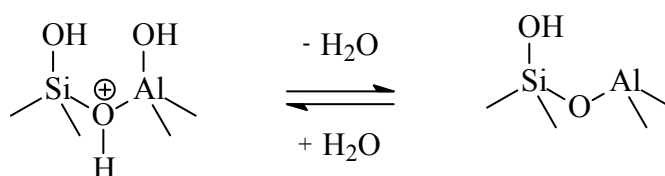


Esquema III

A acidez de Brönsted das hidroxilas mostradas acima cresce na seguinte ordem: Ib < Ia < IIb < IIa < III.

Sílica-alumina

A sílica-alumina é um óxido binário, amorfo, com características ácidas e superfície específica entre 200 e 600 m²/g. A acidez destes compostos está relacionada ao número e força dos sítios ácidos, o que depende da razão Al/Si. Os sítios ácidos podem ser de Brönsted, representados por pontes de hidroxila entre átomos de alumínio e de silício, ou ácidos de Lewis. Estes últimos são representados por átomos de alumínio tricoordenados, gerados pela desidratação durante o tratamento térmico. O Esquema IV mostra os dois tipos de sítios ácidos propostos:

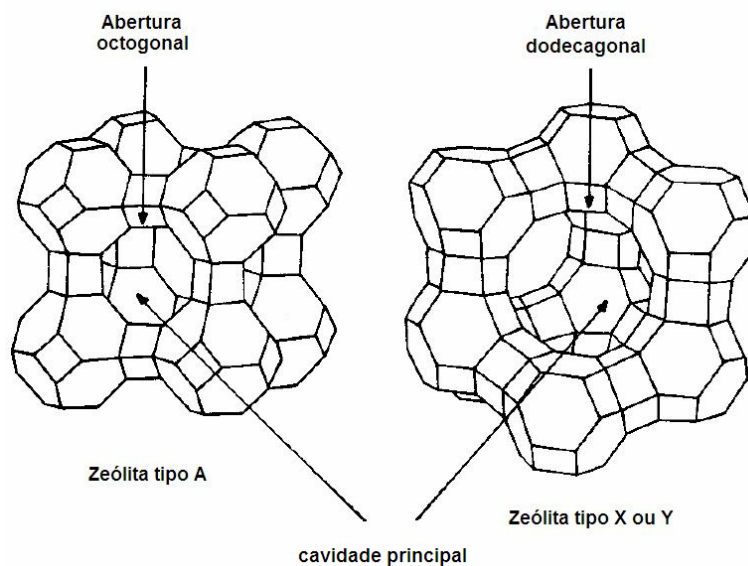


Esquema IV

Zeólitas

Zeólitas são aluminosilicatos com estrutura cristalina bem definida e superfície específica entre 300 e 1000 m²/g.¹² A presença de canais e cavidades uniformes com dimensões moleculares, dotados de sítios catalíticos (Al⁺³), confere uma larga aplicação destes compostos em processos catalíticos industriais. As dimensões da abertura dos canais e da cavidade principal (*supercage*) podem ser controladas. O tamanho dos cátions dispostos próximos à abertura dos canais determina suas dimensões, conferindo a característica de peneiras moleculares às zeólitas.

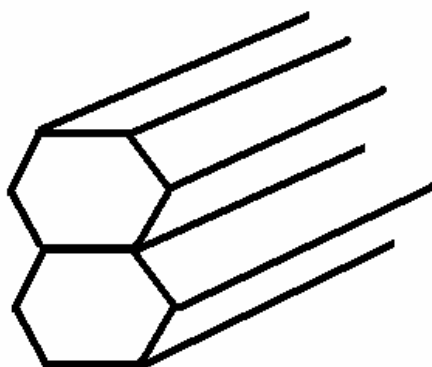
O número de sítios catalíticos e a estabilidade da estrutura cristalina estão relacionados à razão Si/Al. Zeólitas com baixa razão Si/Al possuem um maior número de sítios catalíticos, porém, uma estabilidade menor em meio ácido. O Esquema V mostra dois tipos de zeólitas com diferentes dimensões:



Esquema V

MCM

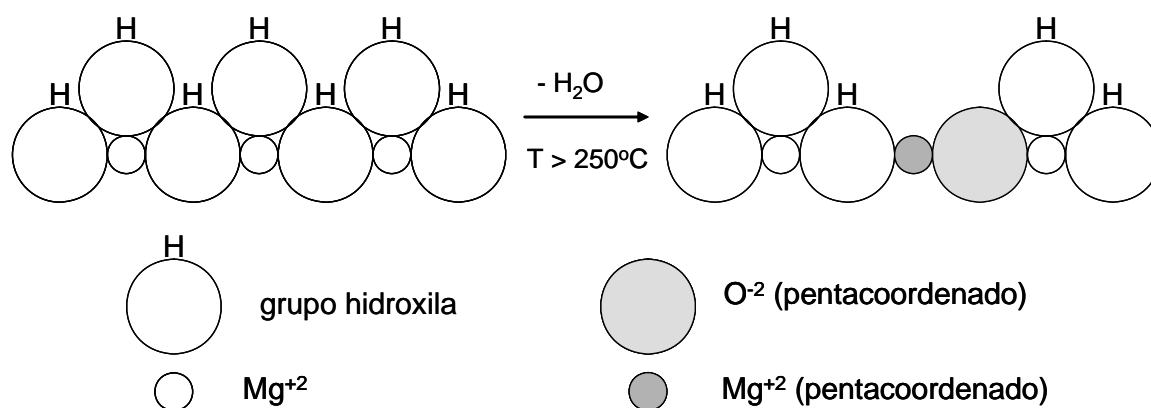
MCM é o nome dado a uma classe de sílicas mesoporosas com arranjo de poros unidimensional altamente ordenado e com estreita distribuição de tamanho.¹³ MCM-41 corresponde a um arranjo hexagonal de poros, enquanto MCM-48 e MCM-50 correspondem a arranjos cúbico e lamelar, respectivamente. A vantagem na utilização destes compostos está na grande dimensão dos poros, o que facilita a transferência de massa, e na alta superfície específica ($> 700 \text{ m}^2/\text{g}$) com uma elevada concentração de sítios ativos levemente ácidos do tipo Brønsted (Si-OH). A substituição de átomos de silício das paredes do MCM por heteroátomos tais como B, Fe, Ga, Ti, V, Sn e Al, permite variar a acidez ou criar propriedades do tipo redox, como ocorre em aluminosilicatos amorfos e zeólitas.^{12,13} O Esquema VI mostra o arranjo hexagonal do MCM-41:



Esquema VI

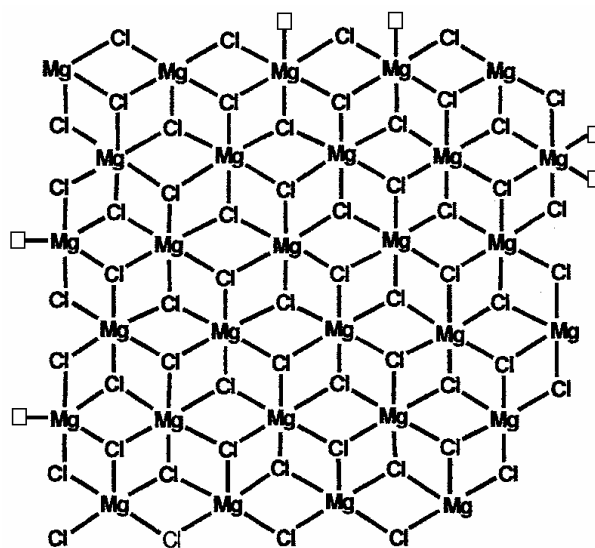
Óxido de Magnésio (MgO)

O óxido de magnésio é um sólido cristalino com forte caráter iônico ($Mg^{+2}O^{-2}$) e a adsorção de água leva à formação de grupos hidroxila sobre a superfície. Dois tipos de grupos hidroxila são formados, um deles coordenado aos átomos de magnésio e o outro, resultante da protonação do íon O^{-2} . Os grupos hidroxila e os íons O^{-2} correspondem aos sítios básicos. À medida que o óxido de magnésio é submetido ao aquecimento, íons Mg^{+2} são expostos na superfície, sendo que para sólidos tratados acima de $600^{\circ}C$, a superfície apresenta um caráter ácido (Lewis). Sólidos com superfície específica maior do que $100\text{ m}^2/\text{g}$ podem ser obtidos. O Esquema VII, adaptado da referência 10, mostra as espécies geradas na superfície do óxido de magnésio submetido a aquecimento:



Cloreto de Magnésio ($MgCl_2$)

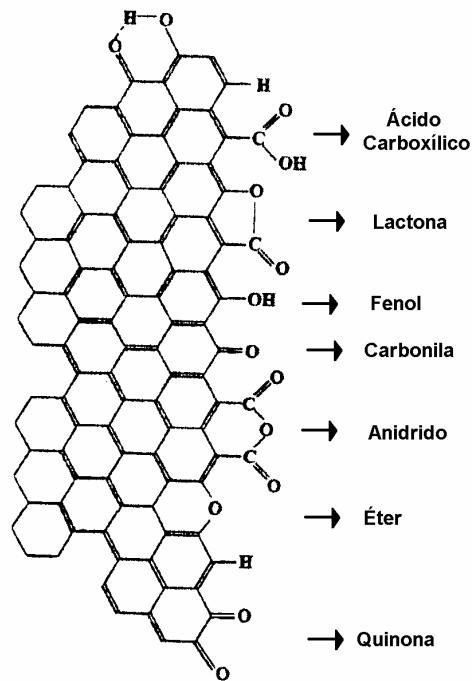
O cloreto de magnésio é um sólido cristalino que apresenta larga aplicação como um dos componentes de catalisadores heterogêneos do tipo Ziegler-Natta. O $MgCl_2$ anidro deve ser ativado física- ou quimicamente para receber o catalisador em sua superfície. A ativação física ocorre através da moagem do sólido com um doador interno de elétrons. Um dos processos envolve a ativação química através da reação do sólido com álcool, geralmente etanol, seguida pela precipitação controlada do aduto amorfo $MgCl_2.EtOH$. A morfologia esférica do aduto permite o controle da morfologia do polímero através do fenômeno de replicação do suporte. Quando aquecido ou tratado com um alquilalumínio/alquilaluminóxano, o aduto gera sítios ácidos para fixação do catalisador. O Esquema VIII mostra a estrutura do cloreto de magnésio.



Esquema VIII

Carbonos

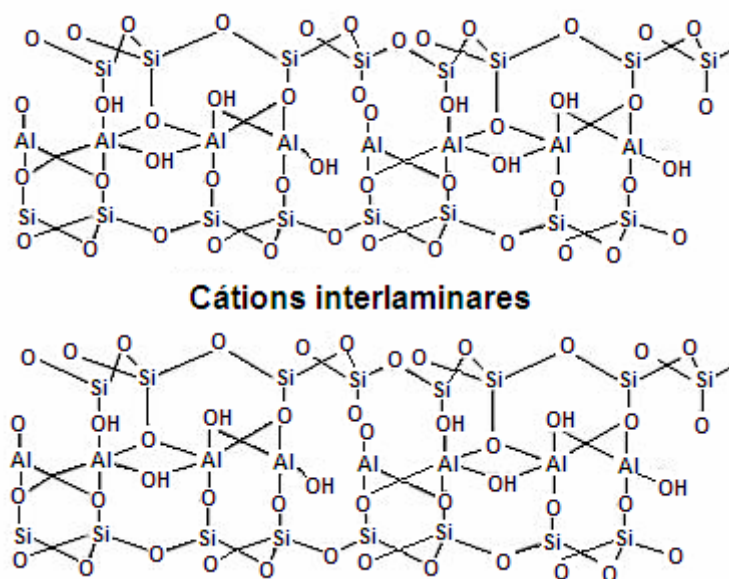
Os suportes à base de carbono são geralmente materiais grafiticos cuja estrutura pode variar desde grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) até carbono ativado amorfo. A superfície específica pode ser alta ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) devido à microporosidade destes materiais. Sítios ácidos e básicos podem ser encontrados na superfície dos suportes à base de carbono. Ácido carboxílico, anidrido, lactona, lactol e hidroxila são considerados sítios ácidos fracos, enquanto quinona, cetona cíclica, éter e os elétrons π dos anéis aromáticos são responsáveis pelas propriedades básicas do suporte. O Esquema IX, adaptado da referência 12 mostra os grupos funcionais comumente presentes na superfície dos suportes grafiticos:



Esquema IX

Argilas

As argilas são aluminossilicatos cristalinos dispostos em camadas. Montmorilonita, mica e hectorita são exemplos de argilas que poderiam ser empregadas como suportes. O Esquema X mostra uma argila pilarizada:



Esquema X

2.3.2 Suportes orgânicos

Os suportes orgânicos apresentam diversas vantagens sobre os suportes inorgânicos, tais como a facilidade de serem funcionalizados, de já serem quimicamente funcionalizados e de serem preparados com uma grande diversidade de propriedades físicas. Entretanto, os suportes orgânicos são muito mais flexíveis e esta mobilidade pode permitir a interação entre os grupos funcionais, levando às reações de desativação. Além disso, os suportes orgânicos apresentam baixa resistência mecânica e estabilidade térmica, o que pode resultar na decomposição do suporte dentro do reator.

2.3.3 Suportes híbridos orgânico-inorgânico

A utilização de suportes híbridos orgânico-inorgânico em catálise visa combinar as diferentes propriedades dos componentes orgânico e inorgânico.¹⁴ Os silsesquioxanos, por exemplo, apresentam grupos funcionais que simulam aqueles encontrados na sílica, tais como hidroxilas vicinais, geminais, isoladas e grupos siloxanos. Por outro lado, a solubilidade conferida pelos grupos orgânicos R possibilita o estudo das interações entre catalisador e suporte por técnicas usualmente empregadas na caracterização de sistemas homogêneos.

A Tabela 1 resume as características de alguns suportes empregados na imobilização de catalisadores metalocênicos.

2.3.4 Catalisadores metalocênicos suportados

A natureza dos sítios presentes sobre a superfície do suporte é um fator importante na atividade catalítica dos metalocenos. A presença de ácidos de Brønsted se faz necessária para a abstração dos ligantes cloro ou metila, gerando assim as espécies catalíticas. Jezequel *et al.*¹⁵ testaram os catalisadores $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ e $\text{Cp}^*\text{Zr}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) imobilizados sobre sílica, sílica-alumina e alumina em reações de polimerização de etileno. Os autores verificaram que os catalisadores imobilizados sobre sílica praticamente não apresentaram atividade catalítica, enquanto os mesmos catalisadores imobilizados sobre sílica-alumina e alumina apresentaram uma discreta atividade catalítica. Cabe salientar que estes testes foram realizados na ausência do cocatalisador e a melhor atividade catalítica foi apresentada pelo sistema contendo alumina. Isto foi atribuído à presença de uma pequena quantidade de sítios ácidos de Lewis sobre a superfície da alumina, enquanto a sílica apresenta apenas uma leve acidez de Brønsted. Após a adição de cocatalisadores de natureza ácido de Lewis às reações de polimerização, tais como MAO e $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, a

atividade catalítica aumentou significativamente para os sistemas imobilizados tanto sobre sílica quanto alumina.

Tabela 1: Características dos suportes.

Suporte	Sítios	Natureza do sítio	Estrutura	Área (m ² /g)	Característica	Ref.
Sílica	Si-OH	Ácido de Brønsted	amorfo	200-800	-	[10,12]
Alumina	Al-OH Al ⁺ AlO ⁻	Ácido de Brønsted Ácido de Lewis Base de Lewis	micro-cristalina	150-150 (tipo γ e η) < 20 (tipo α)	-	[10,11,12]
Sílica-Alumina	Si-OH ⁻ Al ⁻ Al	Ácido de Brønsted Ácido de Lewis	amorfo	200-600	-	[15]
Zeólita	Al ⁺³ Al-OH	Ácido de Lewis Ácido de Brønsted	cristalino	300-1000	Controle na distribuição de tamanho dos poros	[10,12,16]
MCM	Si-OH	Ácido de Brønsted	cristalino	> 700	Mesoporos/ Controle da distribuição do tamanho de poros	[12,16]
Óxido de magnésio	Mg-OH Mg ⁺² O ⁻²	Base Ácido de Lewis Base de Lewis	cristalino	> 100	Basicidade	[10,12]
Cloreto de magnésio alcoolado	Mg ⁺	Ácido de Lewis	amorfo	-	Controle da morfologia do polímero	[17]
UDDBP ^a	Grupos funcionais contendo C=O	Ácido Base	-	330-500	Consumo constante de monômero ao longo da reação	[18]

^a *Ultradispersed diamond black powder*

Vários fatores, tais como a elevada superfície específica, a capacidade de controlar a morfologia e as propriedades do produto, estão associados à escolha do suporte. Devido a estas características, a sílica é considerada o melhor suporte para os sistemas catalíticos metalloceno/MAO. Dos Santos *et al.*¹⁹ mostraram que o catalisador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ imobilizado diretamente sobre sílicas ativada a 450°C é mais ativo do que quando

imobilizado sobre sílica ativada a 100°C. A disponibilidade de grupos silanóis na superfície do suporte a 100°C permite um maior teor de catalisador fixado. Entretanto, a maior parte dos sítios gerados sobre a superfície nesta temperatura é inativa em reações de polimerização.

Metilaluminoxano é o melhor cocatalisador para metallocenos, não sendo possível a ativação com alquilalumínios comuns. O elevado custo do MAO, a sua incompleta solubilidade no meio reacional e o resíduo deixado no polímero são desvantagens atribuídas ao uso deste cocatalisador. Dessa forma, a modificação da superfície do suporte com uma pequena quantidade de MAO tem por objetivo melhorar o desempenho do catalisador sem adicionar uma quantidade excessiva do cocatalisador no meio reacional, ou mesmo, substituí-lo por um alquilalumínio comum. Em um trabalho publicado anteriormente por nosso grupo de pesquisa²⁰, foi mostrado que o catalisador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ imobilizado sobre sílica modificada com baixos teores de MAO apresenta uma boa atividade catalítica com razão Al/Zr menor do que 1000 e um produto com menor teor de alumínio. A adição de organosilanos²¹ e boranos²² à sílica também foi estudada como estratégia para melhorar o desempenho de catalisadores metalocênicos suportados e as propriedades dos polímeros obtidos.

Yuan *et al.*¹⁸ mostraram que a imobilização do Cp₂ZrCl₂ sobre UDDBP, um tipo de carbono grafitico contendo 25-30% de diamante ultradisperso, produz um catalisador suportado mais ativo do que aquele imobilizado sobre Al₂O₃. Além disso, a taxa de consumo de etileno se mantém constante entre 5 e 30 minutos, ao contrário do sistema Cp₂ZrCl₂/Al₂O₃, onde a taxa de consumo de etileno apresenta um pico máximo em aproximadamente 6 minutos. Isto mostra que o sistema Cp₂ZrCl₂/UDDBP é mais robusto para utilização em plantas industriais. Os autores testaram também o mesmo catalisador imobilizado sobre os suportes previamente funcionalizados com MAO. A taxa de consumo de etileno foi maior para ambos os sistemas, embora Cp₂ZrCl₂/MAO/Al₂O₃ foi mais ativo neste último caso. UDDBP é o produto resultante da detonação de explosivos contendo carbono. Grupos carbonila de diversas naturezas são predominantes na superfície e esta variedade de grupos pode ser responsável pela diferença no comportamento do catalisador imobilizado diretamente sobre o suporte ou sobre o suporte previamente funcionalizado.

A utilização de adutos de cloreto de magnésio como suporte para catalisadores metalocênicos surge como uma alternativa na adaptação destes sistemas aos processos industriais existentes, que já fazem uso de catalisadores heterogêneos contendo cloreto de magnésio como um dos seus componentes. Silveira *et al.*¹⁷ mostraram que a atividade

catalítica do metalloceno (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ imobilizado sobre o aduto MgCl₂.*n*EtOH se mantém constante com razões Al/Zr = 175 ou 1500 de MAO externo, havendo ainda a possibilidade de aumentar a atividade catalítica pela adição de razões Al/Zr > 2000, embora não seja de interesse utilizar uma quantidade excessiva de MAO. A imobilização do metalloceno sobre o cloreto de magnésio ativado leva à formação de um polímero com estreita polidispersão, ao contrário dos catalisadores ZN. Isto indica que mesmo suportado, o catalisador metalocênico mantém a característica de sítio único.

Ao contrário de outros suportes que apresentam uma larga distribuição do tamanho de poros, as zeólitas e as sílicas mesoporosas apresentam-se como uma boa opção de suportes para a imobilização de catalisadores metalocênicos. A retenção de moléculas de Cp₂ZrCl₂ e Cp₂TiCl₂ na cavidade principal de zeólitas previamente tratada com MAO possibilita o uso de apenas uma pequena quantidade de MAO externo para ativar o catalisador. Entretanto, embora tenha uma distribuição de tamanho de poros estreita, os poros da zeólita tem um tamanho limitado, o que não permite a entrada de moléculas mais volumosas, tais como o ansa-metalloceno Et(Ind)₂ZrCl₂. Assim, Ko *et al.*¹⁶ propuseram o uso de VPI-5 e MCM-41 como suportes em reações de polimerização de propileno. VPI-5 é um aluminofosfato com canais unidimensionais circunscritos por 18 átomos de geometria tetraédrica. No artigo, este composto apresenta poros de tamanho extra grande com diâmetro de aproximadamente 12-13 Å. MCM-41 apresenta uma estrutura regular com 40 Å de diâmetro e estreita distribuição de tamanho de poros. Os autores observaram que o catalisador Et(Ind)₂ZrCl₂ imobilizado sobre MAO/VPI-5 e MAO/MCM-41 são bastante ativos e produzem polímeros com maior estereoregularidade do que o catalisador homogêneo. Isto ocorre devido ao confinamento dos sítios ativos dentro dos poros, dificultando a inserção incorreta de monômeros. As reações de desativação bimolecular também são prevenidas e os sistemas suportados apresentam alta atividade catalítica. Além disso, os poros cilíndricos do VPI-5, menores do que no caso do MCM-41, levam o polipropileno a uma morfologia do tipo agulha e uma massa molar e temperatura de fusão maior do que aquelas obtidas com o suporte MCM-41.

O desempenho de catalisadores metalocênicos imobilizados sobre sílicas mesoporosas pode ser melhorado pela adição de átomos de alumínio durante a síntese do MCM-41, o qual passa a ser chamado Al-MCM-41. Lee *et al.*²³ observaram que o catalisador Cp₂ZrCl₂/Al-MCM-41 é mais ativo do que o sistema Cp₂ZrCl₂/MCM-41. Esta diferença está relacionada aos sítios ácidos de Lewis introduzidos pelos átomos de alumínio. Os autores observaram também que o pré-tratamento do suporte Al-MCM-41

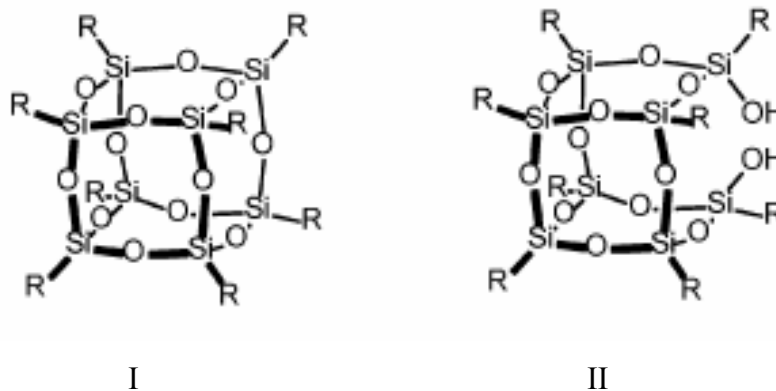
com MAO leva a uma diminuição da atividade catalítica, o que é atribuído à redução da superfície específica do suporte após a adição do MAO.

2.4 – Silsesquioxanos:

Os silsesquioxanos foram descobertos em 1955 por Sprung e Guenter, durante reações de polimerização de silanos. Silsesquioxanos são compostos caracterizados pela razão 1,5 entre os átomos de silício e oxigênio. O termo “*sesqui*” tem origem no latim “*semisque*”, que significa “um e meio”.²⁴

Os silsesquioxanos apresentam fórmula geral $R_aSi_aO_{(1,5a-0,5b)}(OH)_b$ ou $(RSiO_{1,5})_a(H_2O)_{0,5b}$, onde R pode ser um átomo de hidrogênio ou um grupo orgânico, $a = 1, 2, 3, \dots$ e $b = 0, 1, 2, 3, \dots$. Além disso, $a + b = 2n$, onde n é um número inteiro ($n = 1, 2, 3, \dots$) e $b \leq a + 2$. Estruturalmente, os silsesquioxanos são constituídos por unidades tetraédricas (T) nas quais os átomos de silício estão ligados a três átomos de oxigênio e a um grupo R. Os átomos de oxigênio atuam como pontes entre os átomos de silício pertencentes a diferentes unidades tetraédricas ou entre átomos de silício e hidrogênio. Os silsesquioxanos cujo índice b é diferente de zero ($b \neq 0$) são classificados como não condensados ou incompletamente condensados e apresentam uma estrutura com ligações Si-O-Si rompidas. A quebra destas ligações gera estruturas poliédricas cujos vértices e arestas estão faltando. Nos casos em que o índice b é igual a zero ($b = 0$), a fórmula geral fica reduzida a $R_aSi_aO_{1,5a}$ ou $(RSiO_{1,5})_a$ e os silsesquioxanos são denominados completamente condensados. Os silsesquioxanos completamente condensados apresentam uma estrutura poliédrica regular.

O silsesquioxano não condensado $R_8Si_8O_{11}(OH)_2$, por exemplo, corresponde a uma estrutura cúbica com átomos de silício ocupando os vértices. Os oxigênios ligam-se aos átomos de silício formando as arestas do cubo. Neste exemplo, uma das ligações Si-O está rompida e a ponte siloxano foi substituída por dois grupos silanóis. Por outro lado, o silsesquioxano $R_8Si_8O_{12}$ é completamente condensado, não apresenta ligações Si-O-Si rompidas e sua estrutura é um cubo perfeito. O Esquema XI, adaptado da referência 6, corresponde aos silsesquioxanos completamente (I) e incompletamente (II) condensados:

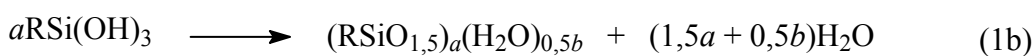
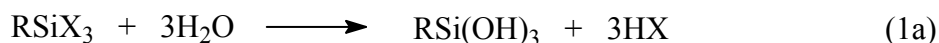


Esquema XI

A fórmula geral é a melhor maneira de descrever um silsesquioxano. Entretanto, é possível se referir aos silsesquioxanos apenas pelo seu conjunto de índices a e b . O silsesquioxano incompletamente condensado mencionado acima pode ser descrito por $a8b2$, onde a corresponde ao número de átomos de silício e b , ao número de grupos hidroxila. No silsesquioxano completamente condensado, o conjunto de índices é $a8b0$.

Os silsesquioxanos podem ser descritos também pelo número de unidades tetraédricas que o compõem. A mesma nomenclatura aceita para átomos de silício ligados a átomos de oxigênio pode ser utilizada para os silsesquioxanos: M corresponde a um átomo de silício ligado a um oxigênio, D corresponde a um átomo de silício ligado a dois átomos de oxigênio, T corresponde a um átomo de silício ligado a três átomos de oxigênio e Q corresponde a um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio, como ocorre com os silicatos. Portanto, os silsesquioxanos podem ser descritos por T_a , onde a corresponde ao número de unidades T. O silsesquioxano completamente condensado pode ser identificado como $T8$ e o silsesquioxano não condensado, como $T8(OH)_2$.

Os silsesquioxanos podem ser sintetizados como espécies oligoméricas ou como espécies poliméricas. A principal rota de síntese dos silsesquioxanos oligoméricos é a condensação hidrolítica do monosilano $RSiX_3$ ($X = Cl, OMe, OEt, \dots$), que pode ser representada em duas etapas pela Equação 1:

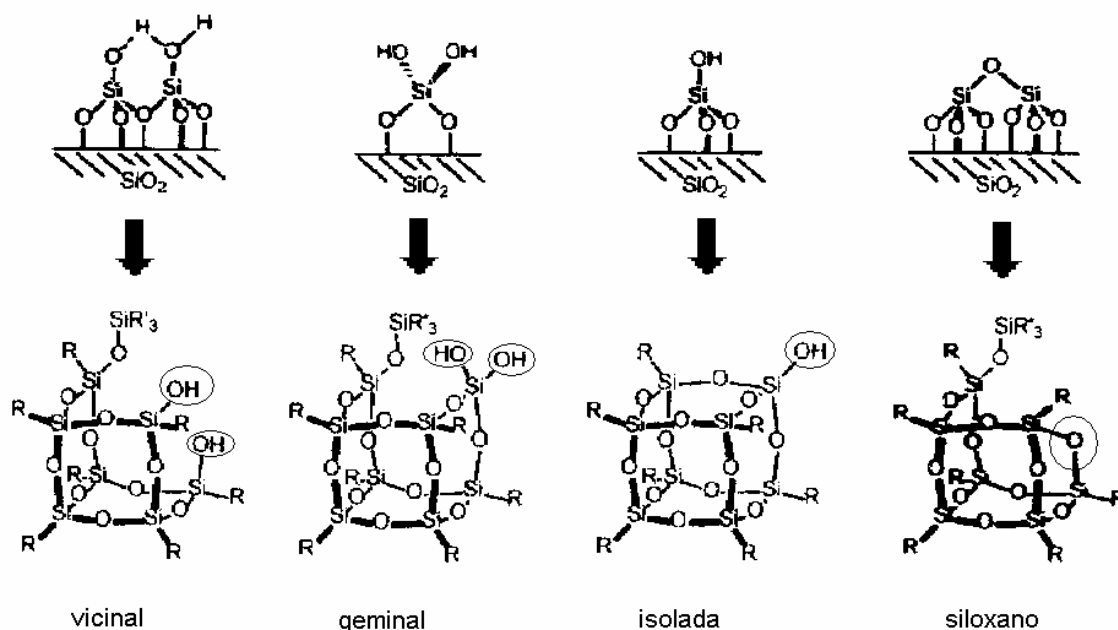


Na etapa (1a) ocorre a hidrólise do monosilano, que se converte em um trisilanol. Esta é normalmente a etapa rápida da condensação hidrolítica. A segunda etapa (1b), corresponde à condensação do trisilanol. O trisilanol é muito reativo e na maioria dos casos não pode ser isolado, a menos que R seja um grupo orgânico muito volumoso. A reação de condensação é um processo de múltiplas etapas envolvendo a formação de numerosas e diferentes espécies intermediárias. O controle dos produtos formados é difícil e normalmente se obtém uma distribuição. A condensação hidrolítica sofre influência de diversos fatores, que atuam mutuamente na termodinâmica e na cinética da reação.²⁴

Os silsesquioxanos são materiais híbridos orgânico-inorgânico e a possibilidade de desenvolver novas propriedades a partir desta combinação atrai o interesse de muitas áreas. Aplicações para silsesquioxanos podem ser encontradas em áreas como ciência dos materiais, biomedicina, química de coordenação e catálise. Doux *et al.*²⁵ caracterizaram silsesquioxanos por Raman e FT-IR. Os silsesquioxanos apresentam um uso potencial em circuitos integrados, onde a redução contínua no tamanho destes circuitos exige a utilização de materiais com baixa constante dielétrica. Zeng *et al.*²⁶ estudaram polietilenotereftalato modificado com silsesquioxano (PET/POSS). Os materiais em cuja estrutura os silsesquioxanos foram incorporados apresentaram uma melhora nas propriedades térmicas e mecânicas. Os silsesquioxanos foram estudados também como componentes de resinas utilizadas em restauração de dentes. Fong *et al.*²⁷ mostraram que a adição de uma pequena quantidade de silsesquioxano contendo ligantes metacrilato (POSS-MA) melhora significativamente as propriedades mecânicas dessas resinas. Kannan *et al.*²⁸ estudaram o uso potencial de nanocompósitos de silsesquioxanos e poli(carbonato-uréia)uretano (POSS-PCU) na confecção de marcapassos e componentes microvasculares. Os autores verificaram um potencial anti-trombogênico deste material, o que evitaria a adsorção de fibrinogênio e a formação de trombose nos pacientes. Os silsesquioxanos contendo grupos vinílicos²⁹ e norbornileno³⁰ também foram testados como comonômeros para reações de copolimerização de etileno ou propileno. No primeiro caso, os copolímeros mostraram-se mais estáveis termicamente do que os homopolímeros quando submetidos à análise termogravimétrica ao ar. No segundo caso, as propriedades térmicas e mecânicas foram melhoradas pela adição do macromonômero POSS-norbornileno.

Duchateau⁶ fez uma revisão sobre o uso de silsesquioxanos como modelos solúveis de sílica para a imobilização de catalisadores para polimerização. Os silsesquioxanos apresentam grupos funcionais que simulam aqueles encontrados na sílica, considerada um dos melhores suportes para catalisadores metalocênicos. Além disso, a solubilidade

conferida pelos grupos orgânicos R possibilita o estudo das interações entre catalisador e o suporte por técnicas usualmente empregadas na caracterização de sistemas homogêneos. Os silsesquioxanos incompletamente condensados são os modelos mais fiéis de sílica e apresentam os grupos funcionais encontrados na superfície desta: siloxanos e hidroxilas isoladas, vicinais e geminais. O Esquema XII, adaptado da referência 6, faz uma comparação entre os grupos funcionais encontrados na superfície da sílica e nos silsesquioxanos:



Esquema XII

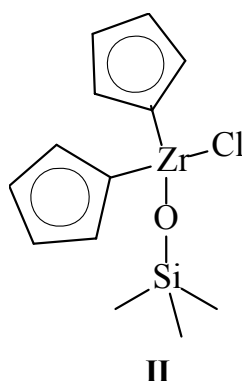
2.5 – Métodos de imobilização de catalisadores metalocênicos:

Os catalisadores metalocênicos podem ser imobilizados sobre os suportes por diversos métodos:

2.5.1 Adsorção direta do metaloceno sobre suportes inorgânicos

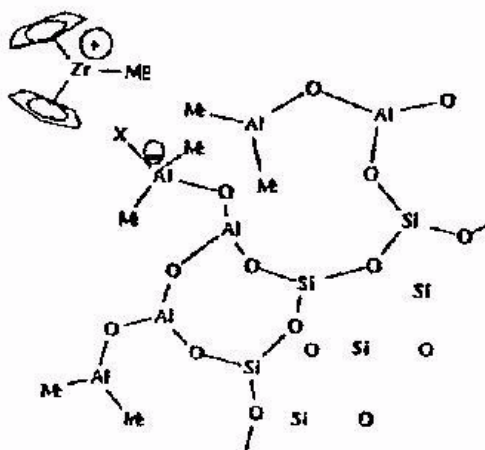
Compostos tais como alumina, zeólita, cloreto de magnésio e sílica podem ser utilizados como suportes inertes para a imobilização de catalisadores. Sílica, alumina e zeólitas devem ser ativadas para remoção de água, disponibilizando os sítios para fixação do metal. Quando o metaloceno é imobilizado diretamente sobre o suporte, diversas espécies são formadas mas apenas uma pequena fração destas apresenta-se realmente ativa

frente às reações de polimerização. Além disso, o suporte pode atuar como um ligante volumoso, dificultando as reações de terminação de cadeia e produzindo polímeros com maior massa molar. A quantidade de MAO necessária para ativar e estabilizar as espécies catalíticas pode vir a ser reduzida para catalisadores metalocênicos suportados, quando comparado a catalisadores homogêneos. Novamente mencionando-se o fato do suporte atuar como um ligante volumoso, a quantidade de MAO necessária para proteger os sítios catalíticos pode ser reduzida, já que um dos lados do catalisador está bloqueado pelo suporte.³¹⁻³³ A Estrutura II mostra o catalisador metalocênico suportado diretamente sobre sílica.



2.5.2 Adsorção do metaloceno sobre o suporte previamente funcionalizado com MAO

O suporte, especialmente a sílica, pode ser tratado com MAO ou TMA antes da imobilização do catalisador metalocênico. O método tem por objetivo diminuir a quantidade de MAO requerida na polimerização e proteger o metaloceno, evitando a formação de espécies inativas. A interação iônica entre o metaloceno e o agente de funcionalização torna o sistema catalítico mais ativo, visto que o metaloceno apresenta maior mobilidade sobre o suporte modificado do que sobre o suporte puro. O Esquema XIII mostra o catalisador metalocênico imobilizado sobre a sílica previamente tratada com MAO.

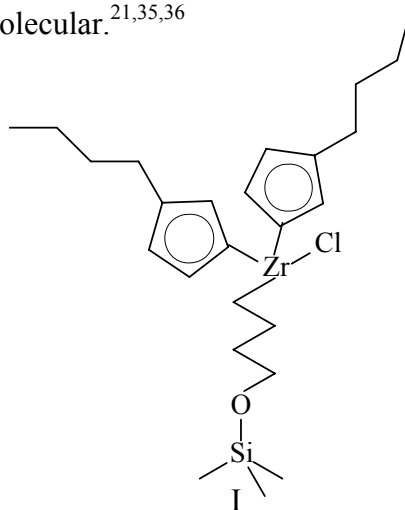


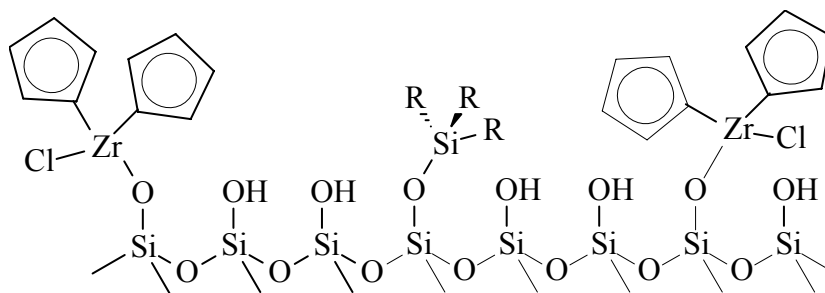
Esquema XIII

Para os métodos de heterogeneização descritos em 2.5.1 e 2.5.2, pode ocorrer a lixiviação do metaloceno durante a reação de polimerização. É esperado que haja maior dessorção para o método 2.5.2, já que o metaloceno apresenta maior mobilidade quando imobilizado sobre o suporte previamente funcionalizado.³⁴

2.5.3 Adsorção do metaloceno sobre o suporte previamente funcionalizado com espaçadores

Organonosilanos e organoestanos podem ser utilizados como espaçadores. Os espaçadores podem ser verticais, quando afastam o centro catalítico da superfície do suporte (I), reduzindo assim o efeito estérico desempenhado pela superfície, ou espaçadores horizontais, quando afastam os sítios ativos uns dos outros (II), reduzindo as reações de desativação bimolecular.^{21,35,36}



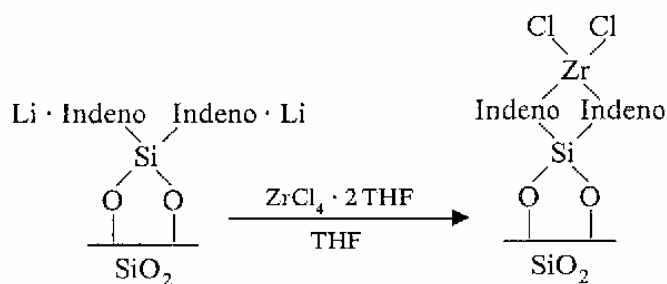


II

Esquema XIV

2.5.4 Síntese *in situ* de metallocenos suportados

Catalisadores metallocênicos podem ser sintetizados *in situ* sobre o suporte. A sílica, por exemplo, pode ser modificada com bisindenildietóxissilano $(\text{Ind})_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ e posteriormente, tratada com tetracloreto de zircônio(IV) $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$. O sólido resultante é o catalisador metallocênico suportado, mas o zircônio está mais exposto ao monômero em reações de polimerização do que no caso de catalisadores metallocênicos suportados convencionalmente sobre a sílica. A exposição dos sítios catalíticos proporciona uma maior atividade catalítica.³⁷ O Esquema XV mostra a imobilização *in situ* do catalisador metallocênico:

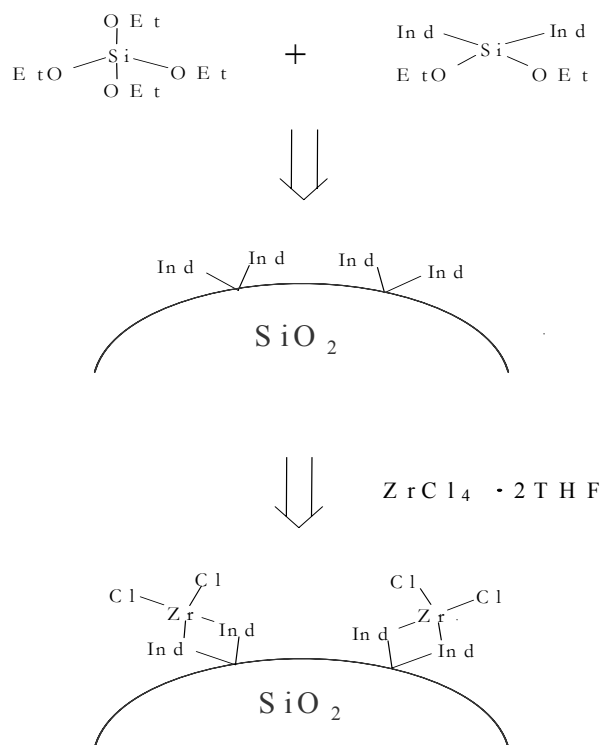


Esquema XV

2.5.5 Síntese de metallocenos suportados sobre sílicas híbridas

Sílicas híbridas podem ser sintetizadas pelo método sol-gel a partir de reações de hidrólise e policondensação de bisindenildietóxissilano $(\text{Ind})_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ e tetraetóxissilano $\text{Si}(\text{OEt})_4$, por exemplo. Tetracloreto de zircônio(IV) $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ é posteriormente adicionado à sílica híbrida para preparar o catalisador metallocênico. Além da maior

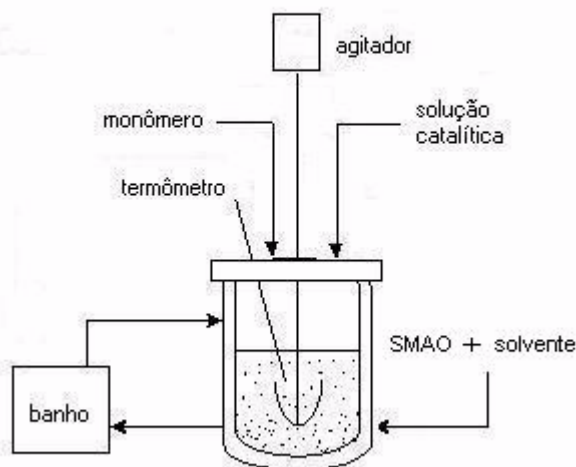
exposição dos sítios catalíticos, o método sol-gel permite que a microestrutura da sílica seja controlada a partir das condições experimentais de preparação.³⁸ O Esquema XVI mostra a síntese de metalocenos suportados sobre sílicas híbridas:



Esquema XVI

2.5.6 Imobilização de metalocenos *in situ*

Os processos de preparação dos catalisadores suportados geralmente são patenteados e seguem metodologias complexas e demoradas.^{2,39} Para superar a complexidade de preparação dos catalisadores suportados e a perda de atividade que geralmente acompanha a imobilização destes catalisadores pelos métodos convencionais, têm sido realizados estudos com a finalidade de utilizar metalocenos suportados *in situ*. O método de imobilização *in situ* baseia-se na adição da solução catalítica ao suporte previamente acrescido ao reator, como mostrado no Esquema XVII. Em alguns casos, sílica comercial já modificada com MAO (SMAO) é utilizada como suporte para polimerização *in situ*.⁴⁰



Esquema XVII

2.6 – Técnicas de caracterização:

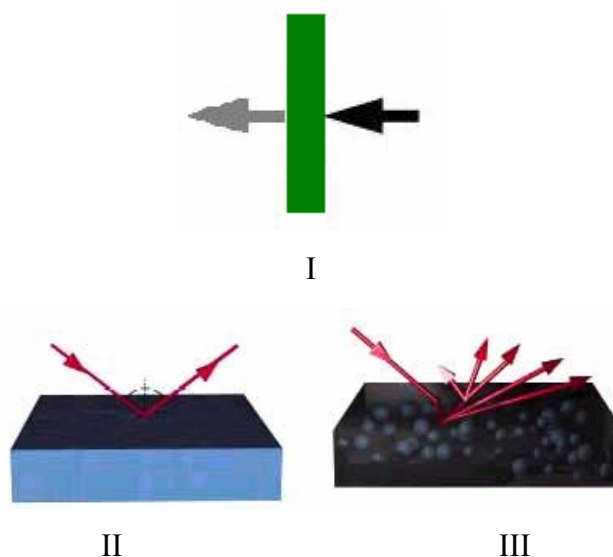
A importância da caracterização de catalisadores suportados está na compreensão dos fatores que regem a reatividade e a estabilidade destes sistemas. Ao contrário dos catalisadores de natureza homogênea, onde cada molécula é potencialmente um sítio catalítico, muitos fatores influenciam no desempenho de catalisadores suportados. As reações catalíticas ocorrem na superfície dos sólidos e a reatividade, no caso de catalisadores heterogêneos, está associada à natureza, quantidade e distribuição das espécies ativas geradas na superfície. Neste contexto, as interações entre o precursor catalítico e o suporte não deveriam ser negligenciadas. Ao contrário dos catalisadores de natureza homogênea, que podem ser caracterizados por técnicas convencionais, os catalisadores suportados são insolúveis nos solventes comumente empregados, o que restringe sua caracterização às técnicas de análise direta no estado sólido. Entretanto, muitas destas técnicas analisam o seio das amostras e sua sensibilidade não é frequentemente adequada para se obter dados precisos sobre os vários sítios presentes em baixa concentração na superfície. Apesar disto, uma caracterização abrangente, realizada pelo uso de diversas destas técnicas pode fornecer informações importantes para a compreensão dos fatores que influenciam no desempenho de catalisadores heterogêneos em reações de polimerização.

Uma avaliação cuidadosa das diversas técnicas disponíveis deve ser realizada, já que a escolha incorreta pode levar a um desperdício de tempo e recursos. Questões práticas, tais como (i) a natureza das espécies a serem analisadas, (ii) a acessibilidade da técnica e (iii) a facilidade de interpretação, devem ser levadas em consideração.⁴¹

2.6.1 Natureza dos grupamentos funcionais

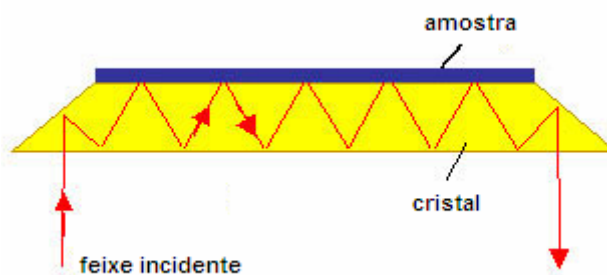
As técnicas de espectroscopia vibracional fornecem informações a respeito dos grupamentos funcionais presentes na amostra e as possíveis interações que podem ocorrer entre estes grupamentos. As técnicas de espectroscopia fotoacústica (PAS), de reflectância total atenuada (ATR), de reflectância difusa (DRIFTS), de emissão (IES) e Raman têm em comum a excitação das moléculas, levando às transições entre os níveis vibracionais. As técnicas mencionadas acima podem ser diferenciadas pela natureza da interação do feixe com a amostra e pela profundidade da análise.

Ao contrário da análise de FT-IR (I) no Esquema XIII, onde o feixe de infravermelho atravessa uma amostra transparente e uma média da absorção do interior e da superfície é observado, o DRIFTS permite uma distinção dos grupamentos presentes na superfície da amostra. O feixe incide sobre a amostra, uma parte do feixe é absorvida enquanto a outra parte é refletida. A amostra pode refletir o feixe de modo especular, onde os ângulos incidente e refletido são iguais, ou de modo difuso. No caso do DRIFTS, o feixe refletido difusamente é coletado pelo detector. O Esquema XVIII mostra também como ocorre a reflectância especular (II) e difusa (III) na superfície da amostra:



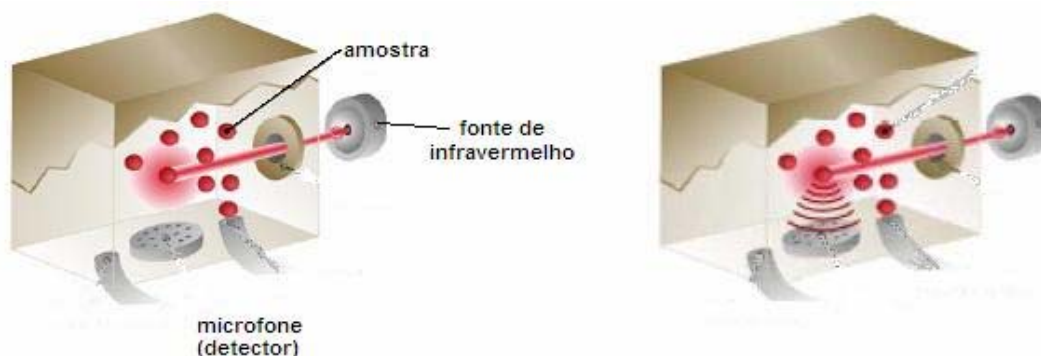
Esquema XVIII

Em ATR, múltiplas reflexões do feixe de infravermelho ocorrem dentro de um cristal e a cada reflexão na interface cristal/amostra, o feixe penetra entre 0,5 e 2 μm na amostra. Os grupamentos funcionais presentes no espectro são o resultado de uma média daqueles encontrados neste intervalo de profundidade. A profundidade de penetração do feixe na amostra depende do ângulo de incidência e do comprimento de onda. Assim, comprimentos de onda maiores e ângulos menores permitem uma análise mais profunda da amostra.⁴² Para um conjunto de dados obtidos com um mesmo cristal (mesmo ângulo), observa-se um perfil de profundidade no espectro, onde as bandas obtidas em menores números de onda são muito mais intensas do que as bandas obtidas em maiores números de onda. Esta técnica tem grande aplicação na área de polímeros orgânicos, onde as bandas localizadas em menores números de onda, geralmente de maior interesse, são evidenciadas. O Esquema XIX mostra a disposição da amostra sobre o cristal e o caminho percorrido pelo feixe dentro deste:



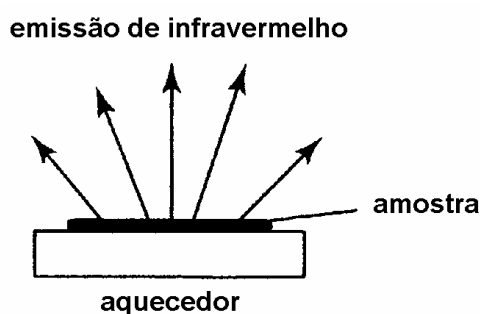
Esquema XIX

Em PAS, ocorre a conversão de energia óptica em energia sonora. A radiação infravermelha é absorvida pela amostra e o calor gerado pelo movimento vibracional é transferido para a superfície da amostra. O gradiente de energia térmica produz ondas de pressão no gás dentro da célula (hélio), que podem ser detectadas por um microfone. Dependendo da frequência de modulação do feixe, é possível analisar o perfil de profundidade da amostra. Para um polímero orgânico, por exemplo, uma alta frequência de modulação (1 kHz) permite a análise de uma camada de 4 μm , enquanto uma baixa frequência de modulação (100 Hz) permite a análise de uma camada de 16 μm . O Esquema XX mostra uma célula de PAS:



Esquema XX

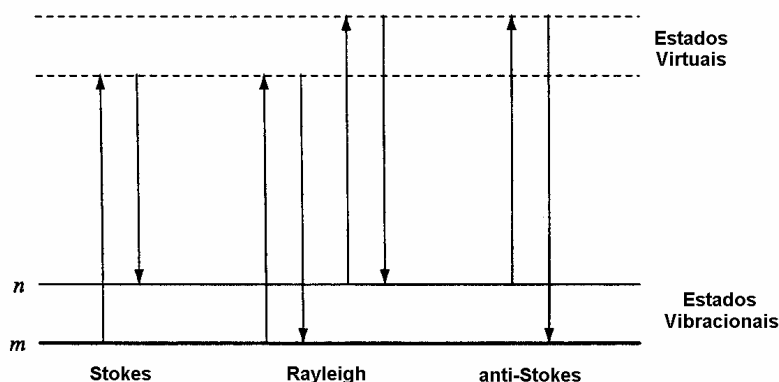
Em IES, a própria amostra atua como uma fonte de infravermelho.⁴³ O aquecimento desta em temperaturas maiores do que a ambiente promove a excitação térmica das moléculas, o que significa uma transição entre estados vibracionais. Ao retornar para o estado fundamental, as moléculas emitem radiação infravermelha. O espectro de emissão permite assim, o estudo das espécies geradas durante a decomposição da amostra. O Esquema XXI mostra a emissão de radiação pela amostra:



Esquema XXI

Na espectroscopia Raman, a amostra é irradiada com um feixe de energia de uma única frequência (LASER). Ao contrário das outras espectroscopias vibracionais, não ocorre absorção ou emissão dos fótons, mas o seu espalhamento pela amostra. O feixe interage com as moléculas e distorce a nuvem eletrônica em torno dos núcleos, gerando estados virtuais. Sendo que estes estados são instáveis, os fótons são re-irradiados com a mesma energia (espalhamento elástico) ou diferente energia (espalhamento inelástico).⁴⁴ O espalhamento elástico é chamado Rayleigh, enquanto o espalhamento inelástico é chamado de Stokes ou anti-Stokes dependendo se a energia for menor ou maior com relação ao feixe incidente, respectivamente. A radiação espalhada inelasticamente corresponde ao efeito

Raman. O Esquema XXII, adaptado da referência 44, mostra os estados virtuais gerados na espectroscopia Raman:



Esquema XXII

O espectro vibracional das moléculas pode ser obtido a partir de qualquer uma das técnicas mencionadas acima. Contudo, diferentes informações podem ser extraídas dos espectros conforme a técnica escolhida. Para a análise da superfície da amostra, DRIFTS mostra-se a técnica mais interessante, salientando as espécies presentes na superfície. Se há interesse na região de menor número de onda, ATR evidencia os grupamentos funcionais presentes nesta região do espectro. O perfil de profundidade da amostra pode ser analisado por PAS, variando-se a frequência de modulação, ou também por ATR, variando-se o ângulo de incidência do feixe dentro do cristal. IES é uma técnica interessante para avaliar o comportamento da amostra durante o aquecimento, bem como as espécies geradas durante a decomposição. Entretanto, IES tem a desvantagem de ser uma técnica destrutiva. Deve-se salientar também, que é possível analisar amostras por DRIFTS, por exemplo, ao mesmo tempo em que são submetidas ao aquecimento. Raman é uma técnica complementar ao infravermelho e tem a vantagem de dar informações na região abaixo de 400 cm^{-1} , usualmente o limite inferior para os espectros de infravermelho. De maneira geral, os modos vibracionais correspondentes à ligação metal-ligante em catalisadores metalocênicos podem ser observadas abaixo de 400 cm^{-1} . Todas as técnicas de espectroscopia vibracional mencionadas, com exceção do FT-IR por transmissão, permitem a análise de pequenas quantidades de amostra na forma de pó, sem a necessidade de se confeccionar uma pastilha transparente. A escolha de uma técnica de espectroscopia vibracional reside principalmente na disponibilidade dos acessórios que podem ser acoplados ao equipamento e no tipo de informação desejada.

2.6.2 Análise da esfera de coordenação

Técnicas tais como ultravioleta-visível (UV-Vis), espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS) e ressonância magnética nuclear (RMN) permitem analisar a esfera de coordenação, ou seja, a vizinhança do átomo de interesse.⁴¹

A técnica ultravioleta-visível fornece informações importantes com respeito às transições eletrônicas que ocorrem nos catalisadores metalocênicos. Bandas de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT), do metal para o ligante (MLCT) ou ainda, bandas de transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ nos ligantes podem ser observadas por UV-Vis. O feixe de energia emitido por lâmpadas no espectro ultravioleta e visível é absorvido pela amostra segundo a Lei de Beer. Alternativamente aos problemas encontrados na análise de soluções, tais como a concentração do analito ou mesmo a solubilidade dos catalisadores suportados, a técnica de reflectância difusa no UV-Vis (UV-Vis-DRS) permite a análise de amostras no estado sólido.

A técnica de XPS baseia-se no fato de que a formação de uma ligação química através dos elétrons de valência provoca pequenos deslocamentos na energia de ligação dos elétrons das camadas mais internas, o que pode ser interpretado como uma modificação do ambiente químico próximo ao átomo.⁴⁵ Através do feixe de raio-X incidente, é possível determinar a energia de ligação de fotoelétrons ejetados das camadas mais internas. Esta técnica possibilita a análise de amostras sólidas e é bastante sensível às espécies geradas na superfície.

RMN em solução é uma técnica bastante rotineira e permite determinar a vizinhança de átomos que sentem a presença de um campo magnético, tais como ^1H , ^{13}C e ^{29}Si . Entretanto, o estado físico (sólido, líquido, gás), a microestrutura (cristalinidade, tamanho do grão, orientação da fibra) e o movimento molecular (difusão, emaranhamento das cadeias de polímero, troca de pequenas moléculas entre a fase gasosa e sólida) podem fazer parte de um conjunto de propriedade de interesse na amostra, não havendo sentido em dissolver a mesma.⁴⁶ Além disso, amostras à base de sílica, tais como os catalisadores suportados, são insolúveis nos solventes comumente empregados, o que restringe a sua caracterização ao estado sólido. A análise de RMN no estado sólido é mais complicada do que aquela realizada em solução, mas a utilização de recursos tais como polarização cruzada (CP) e ângulo mágico de rotação (MAS) têm por objetivo melhorar a qualidade do espectro. A CP visa aumentar o sinal de um isótopo raro através da transferência de polarização de um isótopo abundante na amostra. Por outro lado, MAS visa reduzir a largura dos picos através da rotação da amostra a um ângulo de $54^\circ 44'$. A largura dos picos

é característica para amostras analisadas por RMN no estado sólido, devido ao deslocamento anisotrópico e às interações dipolares.

2.6.3 Determinação do teor de metal

As técnicas de determinação do teor de metal são importantes na aplicação dos catalisadores metalocênicos suportados em reações de polimerização. Em escala de laboratório, os catalisadores suportados são lavados com alíquotas de solvente para remover o metal que não está quimicamente adsorvido no suporte. Entretanto, em escala industrial este procedimento é inviável e o metal fisicamente adsorvido sobre o suporte pode ser lixiviado para o solvente durante a reação, produzindo polímeros com propriedades diferentes daquelas esperadas para sistemas suportados.

As técnicas que podem ser utilizadas para a determinação do teor de metal imobilizado sobre o suporte são: espectrometria de absorção atômica (AAS), espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS) e análise de energia dispersiva de raio-X (EDX). A primeira técnica é comumente utilizada, mas demanda tempo de preparação da amostras. Por outro lado, as amostras de catalisadores suportados podem ser analisadas diretamente no estado sólido por RBS, XPS e EDX. No caso do EDX, a amostra deve ser metalizada com um agente condutor, normalmente ouro, evitando o carregamento da mesma durante a análise. A técnica RBS exige apenas a confecção de uma pastilha da amostra e é ideal para a determinação do teor de um elemento pesado sobre uma matriz leve, como por exemplo, zircônio imobilizado sobre sílica. Entretanto, a complexidade da instrumentação limita a sua utilização.

Outra diferença que deve ser mencionada é a profundidade de análise, a qual cresce na seguinte ordem: XPS (4 nm), EDX (2 μm) e RBS (6 μm). Essa profundidade pode variar conforme a densidade do material. Como pode ser observado, XPS é a técnica que analisa a camada mais fina da superfície da amostra. Stedile e dos Santos⁴⁷ observaram que o teor de metal determinado para uma mesma amostra é maior por XPS do que por RBS e ICP OES. No último caso, o teor de metal é determinado de maneira indireta, de modo que os procedimentos de extração e diluição podem resultar em contaminação da solução e perda do analito. Por outro lado, a técnica XPS é muito mais sensível do que RBS à composição da superfície, onde a contribuição do metal é muito mais importante.

2.6.4 Natureza das fases

A natureza das fases pode ser estudada por difração de raio-X (XRD) e espectroscopia de raio-X em baixo ângulo (SAXS), por exemplo. XRD analisa a estrutura de uma amostra com alto grau de cristalinidade em escala atômica. Por outro lado, SAXS analisa amostras amorfas em nano-escala, cujas características são diferentes daquelas em escala atômica. As unidades repetitivas (*building blocks*) de certos sistemas catalíticos são complexas e não-uniformes a nível de nano-escala, raramente bem organizadas para serem caracterizadas por XRD.

3. OBJETIVOS

Objetivo Geral: Investigar o efeito dos silsesquioxanos e sílicas solúveis na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros quando utilizados como suportes ou agentes de funcionalização da sílica em catalisadores metalocênicos suportados.

Objetivos Específicos:

- Compreender a natureza das interações modificador/sílica e metaloceno/modificador através da caracterização dos sistemas catalíticos;
- Avaliar o desempenho dos sistemas catalíticos em reações de polimerização de etileno;
- Correlacionar a natureza do suporte, ou do modificador, o desempenho do catalisador suportado e as propriedades dos polímeros obtidos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Materiais:

As sílicas CS-2133 (PQ Corporation) e Grace 948 (Davison) foram utilizadas como suportes para os catalisadores metalocênicos. As sílicas foram calcinadas a 110 ou 450°C por 6 h, resfriadas e guardadas sob atmosfera inerte de nitrogênio ou argônio UP (Air Liquide). Antes do uso, as sílicas foram ativadas por 16 h a 100 ou 450°C (forno Thermolyne – F21130) em uma bomba turbomolecular ($<10^{-4}$ mbar) (Edwards – E2M1.5). Os suportes foram resfriados sob vácuo dinâmico e guardados sob atmosfera inerte. A sílica Aerosil® 200 (Degussa), ativada por 16 h a 450°C e 10^{-4} mbar, foi utilizada para a análise de infravermelho no modo de absorbância.

Especificações da sílica CS-2133: área específica (S_A) = 350 m²/g e diâmetro de poro (D_p) = 272 Å. Especificações da sílica Grace 948: S_A = 263 m²/g e D_p = 279 Å.⁴⁸ Especificações da sílica Aerosil®: S_A = 200 m²/g.

Os catalisadores metalocênicos dicloro bis(*n*-butilciclopentadienil)zircônio(IV) - (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ (Boulder) - e dicloro bis(ciclopentadienil)zircônio(IV) - Cp₂ZrCl₂ (Strem Chemicals) - foram utilizados sem purificação prévia.

Os silsesquioxanos (POSS1, POSS2 e POSS3) e as sílicas solúveis (SS1 e SS2) foram sintetizados na Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMDP - Argentina) conforme a literatura e utilizados como suportes ou modificadores da sílica.^{49,50} Foram utilizados POSS3 de diferentes bateladas: POSS3a e POSS3b.

Em algumas reações de polimerização *in situ*, o silsesquioxano foi substituído por benzofenona (Vetec), tetrahydrofurano (Nuclear) ou etanolamina (Aldrich). Estes compostos foram utilizados sem purificação prévia.

Metilaluminoxano (MAO - Witco) 5,35% Al (m/m) em tolueno foi utilizado como cocatalisador nas reações de polimerização. Trietilalúminio (TEA - Akzo) 19,04% TEA (m/m) em hexano foi utilizado nas lavagens do reator.

Etileno (White Martins) foi deoxigenado e passado através de colunas BTS (gentilmente cedidas pela BASF) e peneiras moleculares ativadas (13 Å).

Tolueno e diclorometano (Nuclear) foram destilados conforme técnicas padrão antes do uso.

4.2 - Preparação do POSS ou do SS imobilizado sobre a sílica:

Soluções do POSS foram adicionadas à sílica em teores correspondentes a 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 25,0% POSS/SiO₂. Após 30 min de agitação constante à temperatura ambiente, as suspensões foram filtradas e os sólidos foram lavados com 15×2 mL de tolueno. Os sólidos foram secos por 4 horas sob vácuo. O mesmo procedimento foi realizado para as amostras preparadas com 0,5 e 25% SS/SiO₂.

Cabe salientar que a sílica CS-2133 foi impregnada com POSS, enquanto a sílica Grace 948 foi impregnada com POSS ou SS.

4.3 - Preparação dos catalisadores suportados:

4.3.1 Metaloceno imobilizado sobre POSS

A solução do catalisador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ foi adicionada à solução do POSS3 para razão mássica Zr/POSS3 (1:1). Após 30 min de agitação à temperatura ambiente, o solvente foi removido sob vácuo.

4.3.2 Metaloceno imobilizado sobre sílica

A solução do catalisador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ foi adicionada à sílica (CS-2133), ativada conforme 4.1, na concentração que corresponde a 0,5% Zr/SiO₂. A suspensão foi mantida sob agitação constante e temperatura ambiente. Após 30 min, a suspensão foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com 15×2 mL de tolueno e seco sob vácuo por 4 h.

O mesmo procedimento foi adotado para o catalisador Cp₂ZrCl₂ imobilizado sobre a sílica Grace 948 ativada.

4.3.3 Metaloceno imobilizado sobre POSS/sílica ou SS/sílica

A solução do POSS foi adicionada à sílica ativada conforme 4.1, em concentrações que correspondem a 0,5; 10,0 e 40,0% POSS/SiO₂. Após 30 min de agitação à temperatura

ambiente, o solvente foi removido sob vácuo. A solução do catalisador metalocênico (n -BuCp)₂ZrCl₂ foi adicionada à sílica impregnada com POSS em concentrações que correspondem a 0,5 e 3,0% Zr/SiO₂. A suspensão foi mantida sob agitação por 30 min à temperatura ambiente. Decorrido o tempo, a suspensão foi filtrada, o sólido foi lavado com 15×2 mL de tolueno e seco por 4 horas sob vácuo.

O mesmo procedimento foi realizado na preparação dos sistemas Cp₂ZrCl₂/SS/SiO₂, utilizando-se a sílica Grace 948 ativada.

4.4 - Caracterização dos catalisadores e dos suportes:

A caracterização dos catalisadores e suportes foi realizada em diversos centros de pesquisa, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Porto Alegre, Brasil), Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas, Brasil), Universidad de Chile (Santiago, Chile), McGill University (Montreal, Canadá), Université de Montreal (Montreal, Canadá) e Queensland University of Technology (Brisbane, Austrália). A Tabela 2 mostra onde cada análise foi realizada.

4.4.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

O teor de Zr imobilizado sobre sílica foi determinado por RBS usando um feixe de partículas α (He⁺) com 2,0 MeV de energia produzido por um acelerador Tandetron 3MV da High Voltage. Pastilhas das amostras foram confeccionadas em uma prensa (Graseby Specac) e analisadas em uma câmara sob vácuo (10⁻⁷ mbar). O número e a energia das partículas α espalhadas elasticamente pelos átomos da amostra foram detectados por um detector de barreira de superfície (DBS). O resultado foi obtido em percentagem atômica de Zr/Si e transformado para percentagem mássica de Zr/SiO₂.

4.4.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros da sílica Aerosil® ativada, da sílica funcionalizada com POSS e do catalisador suportado foram obtidos por FT-IR. O equipamento Shimadzu FTIR-8300 foi utilizado em modo de absorvância, 32 varreduras e 4 cm⁻¹ de resolução. Aproximadamente 30 mg da sílica Aerosil® foram prensadas (pastilha com 17 mm de diâmetro) e introduzidas em uma célula com janelas de CaF₂. A célula foi adaptada para ser acoplada a uma linha de vácuo. A pastilha foi ativada nas mesmas condições que a sílica CS-2133

(450°C, 16 h e 10^{-4} mbar) e tratada com os mesmos teores de silsesquioxano (0,5% POSS3/SiO₂) e do catalisador metalocênico (0,5% Zr/SiO₂).

Tabela 2: Locais onde os sistemas catalíticos foram caracterizados.

Técnica	UFRGS	LNLS	McGill University	Université de Montréal	Universidad de Chile	Queensland University of Technology
RBS						
FT-IR						
DRIFTS						
FT-IR-PAS						
FT-IR-ATR						
FT-IR-IES						
Raman						
UV-Vis						
UV-Vis-DRS						
RMN em solução						
RMN no estado sólido						
TGA						
XPS						
SAXS						
CHN						

4.4.3 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

As amostras sólidas foram analisadas em acessórios de reflectância difusa. Os dados foram obtidos à temperatura ambiente no espectrômetro Bomem MB-102 com o acessório da Spectra-Tech acoplado. Os espectros foram coletados em unidades *single-beam* e posteriormente, convertidos em unidades de reflectância (Kubelka-Munk).

Algumas amostras foram analisadas no espectrômetro Brunker IFS-48, com o acessório Collector II (Thermo Electron Corporation) acoplado. Neste caso, os espectros foram obtidos diretamente em unidades de reflectância.

Todos os espectros foram coletados no intervalo 4000-400 cm^{-1} , 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas sob atmosfera inerte de N_2 .

4.4.4 Espectroscopia fotoacústica (FT-IR-PAS)

As análises de fotoacústica foram realizadas no equipamento Bio-Rad - FTS6000 com o acessório MTEC 300 acoplado. Os espectros foram obtidos no modo de absorbância em *rapid-scan* no intervalo 4000-400 cm^{-1} . Foram acumuladas 64 varreduras para cada espectro, com resolução de 4 cm^{-1} . As condições de análise permitiram a penetração de 5 a 10 μm do feixe na amostra.

4.4.5 Espectroscopia de reflectância total atenuada (FT-IR-ATR)

As amostras foram analisadas por reflectância total atenuada em um equipamento da Perkin Elmer (modelo Spectrum BX) com o acessório Miracle ATR (Pike Technologies) contendo o cristal de diamante/ZnSe. Os espectros foram obtidos no modo de transmitância no intervalo de 4000 a 525 cm^{-1} . Foram acumuladas 32 varreduras para cada espectro, com resolução de 4 cm^{-1} . A técnica permite uma penetração do feixe de 0,5 a 2,0 μm na amostra.

4.4.6 Espectroscopia de emissão (FT-IR-IES)

Os espectros de emissão foram obtidos com o equipamento Nicolet Nexus 870, cuja fonte de infravermelho foi substituída por uma célula de emissão. Uma pequena quantidade da amostra foi colocada em uma superfície de Pt com 6 mm de diâmetro. A célula foi mantida sob atmosfera inerte de nitrogênio durante o aquecimento. Os espectros foram obtidos entre 100 e 1000°C, com intervalos de temperatura de 50°C. O *background* foi realizado na superfície de Pt para as mesmas temperaturas escolhidas na coleta dos espectros da amostra. Diferentes números de varreduras (64, 128 ou 1064 scans) foram acumulados conforme o intervalo de temperatura. As bandas dos espectros foram submetidas à deconvolução utilizando-se os programas GRAMS e PeakFit.

4.4.7 Espectroscopia Raman

Os medidas Raman foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando-se o equipamento inVia Renishaw com um LASER de diodo (785 nm). O tubo capilar, preenchido com a amostra sob atmosfera inerte, foi colocado em um microscópio Leica. O LASER foi focalizado na amostra através da lente objetiva 20 × e os espectros foram obtidos com potência entre 15 e 300 mW e tempo de aquisição entre 10 e 60 s. O espectrômetro Raman foi calibrado com silício antes das medidas e 5 varreduras foram acumuladas para cada amostra, com o objetivo de aumentar a relação sinal/ruído. Os dados foram tratados utilizando-se o programa Wire®.

4.4.8 Espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis)

A solução resultante da filtração da sílica impregnada com o POSS e o solvente utilizado nas lavagens da sílica foram analisados por espectroscopia ultravioleta-visível entre 200 e 500 nm. A curva de calibração foi obtida de soluções do POSS com concentrações entre 0,0-0,5 g/L.

A interação entre o POSS e o catalisador metalocênico Cp_2ZrCl_2 também foram estudadas por espectroscopia ultravioleta-visível. Alíquotas do POSS foram adicionadas à solução do catalisador ($1,7 \times 10^{-4}$ M). Uma sonda de fibra óptica (Cary Fibre Optic) acoplada ao equipamento Varian (Cary 100) foi utilizada para a realização das análises.

4.4.9 Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível (UV-Vis-DRS)

As sílicas modificadas e os catalisadores suportados foram analisados por ultravioleta-visível no estado sólido. O equipamento Varian (Cary 100) com o acessório DRA-CA-301 (Labsphere) acoplado foi utilizado para a análise das amostras em modo de reflectância. Uma pequena quantidade de amostra foi espalhada sobre uma célula com janela de quartzo confeccionada especialmente para análise de DRS sob atmosfera inerte.

4.4.10 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Amostras solúveis de POSS e $Cp_2ZrCl_2/POSS$ foram analisadas por ressonância magnética nuclear de 1H no equipamento Varian Mercury 200 MHz. Aproximadamente 6 mg de amostra foram dissolvidas em 600 μ L de $CDCl_3$ e adicionadas um tubo de RMN de 5 mm.

4.4.11 Ressonância magnética nuclear no estado sólido

As amostras de sílica modificadas e os catalisadores suportados foram analisados por ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido. As amostras foram colocadas em um rotor de zircônia e analisadas no equipamento Chemanetics CMX300 (300MHz). Foram utilizadas as estratégias de polarização cruzada (CP) e rotação em ângulo mágico (MAS) para obtenção de espectros com melhor qualidade. As amostras foram analisadas com velocidade de rotação 4 kHz no ângulo mágico ($54^{\circ}44'$). O intervalo entre pulsos foi variado de 2 a 5 s e o tempo de contato, entre 2 e 4 ms. A frequência do ^{13}C e do ^{29}Si para polarização cruzada foi 75,3 e 59,5 MHz, respectivamente.

4.4.12 Análise termogravimétrica (TGA)

As sílicas ativadas a 100 e 450°C e modificadas com POSS foram analisadas por TGA em um equipamento da TA Instruments – Universal V2.6D. As amostras foram aquecidas de 0 a 1000°C sob atmosfera de N_2 e taxa de aquecimento de 20°C/min

Algumas amostras foram analisadas também no equipamento da TA Instruments Q500 com taxa de aquecimento igual a 20°C/min. As amostras foram aquecidas entre a temperatura ambiente e 550°C sob atmosfera N_2 e, entre 550 e 1000°C sob atmosfera de ar comprimido.

4.4.13 Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas à temperatura ambiente utilizando o sistema Physical Electronics 1257. As amostras em pó foram fixadas sobre uma fita de cobre, sob atmosfera inerte, e introduzidas no equipamento por uma câmara de transferência. O efeito de carregamento da superfície foi corrigido utilizando-se o pico de C (1s) a 284,5 eV ou Si (2p) da SiO_2 a 103,3 eV. Esta técnica é muito sensível e apresenta resolução de aproximadamente 0,05 eV.

4.4.14 Espectroscopia de raio-X em baixo ângulo (SAXS)

As amostras foram analisadas por SAXS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP, Brasil). Foram acondicionadas perpendicularmente ao feixe de Raio-X, em uma célula selada de aço inox com 1 mm de espessura e janelas de mica. Foi utilizado Raio-X com comprimento de onda igual a 1,488 Å e razão detector/canal igual a 0,158. Conjuntos de dados com duas distâncias diferentes entre detector e amostra, 672,48 (d_1) e 2285,84 (d_2) nm, foram obtidos. Os dados coletados

foram corrigidos pelo arquivo de homogeneidade do detector e normalizados levando-se em conta o decréscimo na intensidade do feixe de raio-X durante a análise.

4.4.15 Análise elementar CHN

O teor de carbono nas amostras foi determinado pelo analisador da Perkin-Elmer (M-CHNSO/2400).

4.5 - Reações de polimerização:

4.5.1 Polimerizações realizadas por diferentes sistemas e razões Al/Zr

As reações de polimerização realizadas no Brasil tiveram por objetivo avaliar a atividade catalítica para diferentes métodos de imobilização do catalisador (pré-contato, *in situ* e suportado), o efeito da modificação do grupo R do silsesquioxano (POSS1, POSS2 e POSS3) e a variação da razão Al/Zr (250, 500 e 1000). As sílicas solúveis (SS1 e SS2) também foram testadas por diferentes métodos e razões Al/Zr (500, 100, 1500 e 2000). As polimerizações foram realizadas em reator de vidro Pyrex 1L conectado a um banho térmico (Haake-DC3) e a um agitador mecânico (IKA). Tolueno (300 mL) foi utilizado como solvente das reações e MAO, como cocatalisador. Para cada experimento foi utilizado 3×10^{-6} mol do catalisador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ ou Cp₂ZrCl₂. As polimerizações de etileno foram realizadas a 60°C por 30 min e pressão de 1,6 bar. Os polímeros foram precipitados em solução de etanol comercial (da Barra) acidificada com HCl (Synth), filtrados, lavados com água destilada e secos em estufa a vácuo (Cole-Parmer). Os seguintes métodos de adição dos reagentes no reator foram adotados:

Pré-contato: a solução do catalisador em tolueno foi adicionada ao POSS ou a SS para um teor correspondente a 0,5% Zr/suporte. A solução foi mantida sob agitação constante por 30 minutos à temperatura ambiente. O reator foi carregado com tolueno, MAO e purgado com etileno a 1,6 bar de pressão. Após a estabilização da temperatura a 60°C, a solução contendo catalisador e POSS, ou SS, foi adicionada ao reator.

In situ: o reator foi carregado com tolueno, solução de POSS ou SS, e MAO. O reator foi purgado com etileno (1,6 bar) e após a estabilização da temperatura a 60°C, a solução contendo o catalisador foi adicionada. Catalisador e POSS ou SS foram adicionados para um teor correspondente a 0,5% Zr/suporte. Algumas reações foram realizadas substituindo-se o silsesquioxano por 0,0300 g (0,2 mmol) de benzofenona, 1 mL de tetrahydrofurano (12,3 mmol) ou 1 mL de etanolamina (16,7 mmol). Para algumas

reações de polimerização *in situ*, as sílicas solúveis SS1 e SS2 foram submetidas a aquecimento a 60°C sob vácuo por 1 h, para remoção de possíveis impurezas.

Suportado: o reator foi carregado com tolueno, MAO e purgado com etileno a 1,6 bar de pressão. Após a estabilização da temperatura a 60°C, a suspensão contendo o catalisador imobilizado diretamente sobre sílica ou sobre as sílicas funcionalizadas com POSS e SS, foi adicionada ao reator.

4.5.2 Polimerizações realizadas com diferentes pressões

O estudo da influência da pressão na atividade catalítica dos catalisadores suportados e nas propriedades dos polímeros foi realizado no Chile. As reações foram realizadas em reator de aço inox Parr 1L. O reator foi preenchido com 450 mL de tolueno, MAO (razão Al/Zr = 1500) e o catalisador (3×10^{-6} mol). A pressão foi variada entre 3,0 e 7,0 bares. A temperatura de polimerização foi mantida em 60°C durante 30 min.

4.6 - Caracterização dos polímeros:

4.6.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A massa molar (M_w) e a distribuição de massa molar (M_w/M_n) dos polímeros foram determinadas no Chile pelo equipamento Alliance GPC 2000 da Waters operando a 135°C e utilizando 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) como solvente. O GPC é munido de 3 colunas Styragel HT (HT3, HT5 e HT6E), que foram previamente calibradas com padrões de poliestireno.

Algumas amostras foram analisadas no Brasil com o equipamento da Waters CV Plus 150C operando a 140°C e utilizando 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) como solvente. Colunas similares àquelas do Chile foram utilizadas.

4.6.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A temperatura de fusão (T_m) e a cristalinidade (χ_c) dos polímeros sintetizados no Brasil foram determinadas pelo equipamento da Perkin-Elmer (DSC-4). A taxa de aquecimento utilizada foi 10°C/min em um intervalo de temperatura entre 40 a 160°C. O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes, mas apenas os resultados da segunda curva foram considerados.

Os polímeros sintetizados no Chile foram analisados pelo equipamento TA Instruments (DSC-2920) calibrado com In. As curvas de termogravimetria (TG) também

foram obtidas com taxa de aquecimento de 10°C/min e um intervalo de temperatura entre -10 a 170°C. Apenas o resultado do segundo aquecimento foi considerado.

O grau de cristalinidade dos polímeros foi calculado conforme a Equação 2:

$$\chi_c = \frac{\text{Calor de fusão do PE} \times 100\%}{69,4 \text{ cal/g}} \quad (2)$$

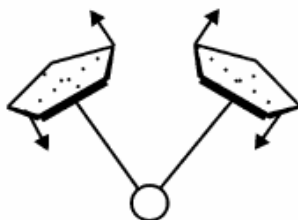
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Caracterização:

5.1.1 Catalisador Cp_2ZrCl_2

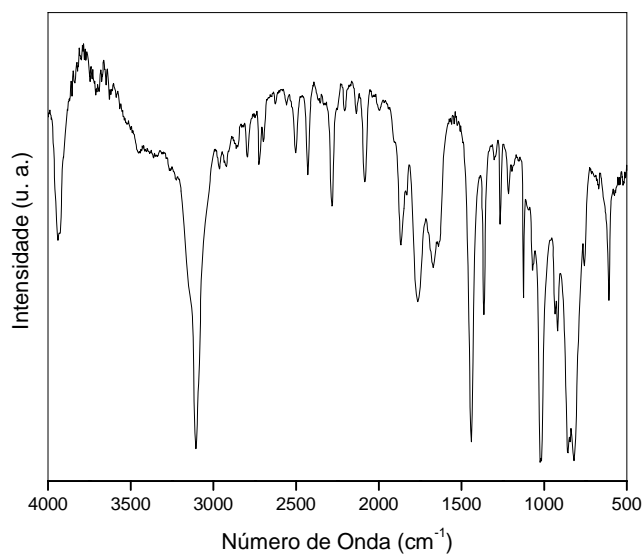
Os catalisadores metallocênicos do tipo Cp_2MCl_2 ($M = Zr, Ti$ e Hf) apresentam simetria C_{2v} e uma geometria tetraédrica distorcida devido ao efeito estérico dos anéis ciclopentadienila (Cp). Para efeito de simplificação, se considerarmos o anel Cp como um átomo, devemos esperar nove modos normais de vibração para estes catalisadores ($3N - 6$, $N = 5$), todos ativos em Raman e oito deles, ativos também no IR. Maslowsky e Nakamoto⁵¹ reportaram que este tipo de catalisador apresenta 14 modos normais de vibração, dos quais 14 são ativos em Raman e 11, em IR. Essa diferença no número de modos normais de vibração foi atribuída ao fato de que o anel Cp não é constituído por apenas um átomo, mas por um conjunto deles. Este conjunto exerce efeitos estéricos e eletrônicos sobre os modos de vibração e alguns modos que deveriam ser ativos apenas em Raman ou em IR, ou mesmo inativos em ambos, podem ser observados pelas duas técnicas.

Balducci *et al.*⁵² verificaram que os modos normais de vibração do anel Cp não são significativamente afetados pelo número de anéis ou pela natureza do metal, pois as vibrações dos anéis Cp aparecem em uma região diferente daquela metal-ligante, com exceção dos modos *tilting* (Esquema XXIII). Foi observado também que o espectro dos catalisadores é mais complexo quando os ligantes Cp não são paralelos, como ocorre com o Cp_2ZrCl_2 . Além disso, os anéis Cp são mais perturbados na fase condensada do que na fase gás.⁵² Todas essas características do catalisador Cp_2ZrCl_2 resultam em um espectro vibracional mais complexo do que aquele esperado.

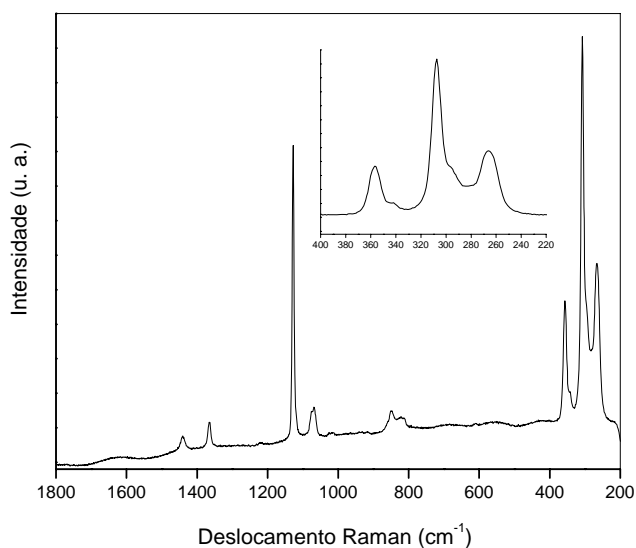


Esquema XXIII

A Figura 1 mostra os espectros de fotoacústica e Raman para o catalisador em estudo:



(a)



(b)

Figura 1: Espectros de (a) FT-IR-PAS e (b) Raman para Cp_2ZrCl_2 (em destaque, a região entre 400 e 220 cm^{-1}).

A Figura 1 mostra a grande quantidade de informações que se obtém a partir do espectro de fotoacústica comparado com o espectro Raman. A última técnica tem a vantagem de fornecer informações importantes na região de estiramento metal-ligante, que normalmente não pode ser analisada por equipamentos de infravermelho de uso rotineiro

(mid-FT-IR). O espectro (Fig. 1b) mostra também a região de estiramento metal-ligante entre 400 e 220 cm^{-1} .

A Tabela 3 resume os modos vibracionais do catalisador Cp_2ZrCl_2 :

Tabela 3: Espectro vibracional do catalisador Cp_2ZrCl_2 obtido por Raman e fotoacústica.

FT-IR-PAS	Raman	Atribuições
-	3121 (w)	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
3106 (s)	3098 (w,br)	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
-	3089 (sh)	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
1441 (s)	1440 (m)	$\nu(\text{CC})$
1365 (m)	1365 (m)	$\nu(\text{CC})$
1265 (m)	-	$\delta(\text{CCH})$ i.p.
1215 (w)	1219 (w)	$\delta(\text{CCH})$ i.p.
1124 (m)	1127 (vs)	Cp <i>breathing</i>
1069 (w)	1074 (sh)	$\delta(\text{CCC})$
1063 (sh)	1068 (m)	$\delta(\text{CCH})$ i.p.
1024 (s)	1024 (w)	$\delta(\text{CCH})$ i.p.
1016 (s)	1015 (w)	$\delta(\text{CCH})$ i.p.
857 (s)	860 (sh)	$\delta(\text{CCH})$ o.p.
844 (s)	849 (m,br)	$\delta(\text{CCH})$ o.p.
820 (s)	812 (m,br)	$\delta(\text{CCH})$ o.p.
-	356 (s)	$\nu_s(\text{ZrCl}) + \nu_s(\text{ZrCp})$
-	343 (sh)	$\nu_a(\text{ZrCl}) + \text{Cp } \textit{tilting}$
-	307 (vs)	$\nu_s(\text{ZrCl}) + \text{Cp } \textit{tilting}$
-	296 (sh)	$\nu_a(\text{ZrCl}) + \text{Cp } \textit{tilting}$
-	266 (s)	$\nu_a(\text{ZrCl}) + \text{Cp } \textit{tilting}$

ν estiramento; δ deformação do tipo tesoura; i.p. no plano; o.p. fora do plano; w fraca; m média; s forte; vs muito forte; sh ombro; br larga

A banda intensa localizada em 3106 cm^{-1} foi atribuída ao modo de estiramento CH dos anéis Cp. Os modos de deformação CCH no plano foram observados em 1063, 1024 e 1016 cm^{-1} , enquanto as bandas localizadas em 857, 844 e 820 cm^{-1} foram associadas a modos de deformação CCH fora do plano. As bandas localizadas em 1441 e 1365 cm^{-1} foram atribuídas a estiramento CC e o ombro localizado em 1069 cm^{-1} , ao modo de deformação CCC. Finalmente, o modo simétrico de respiração do anel (*breathing*)

(Esquema XXIV), foi observado em 1124 cm^{-1} .⁵³ Balducci *et al.*⁵² observaram que algumas bandas do espectro de IR do Cp_2ZrCl_2 estão desdobradas a baixas temperaturas, devido à redução da simetria molecular. O modo de estiramento CH, por exemplo, está desdobrado em duas bandas ($3121, 3112\text{ cm}^{-1}$) para uma amostra analisada por matriz isolada, enquanto uma amostra sólida analisada a baixa temperatura apresenta três bandas ($3121, 3112, 3096\text{ cm}^{-1}$). Neste trabalho, porém, apenas uma banda intensa correspondente a estiramento CH foi observada para a amostra analisada no estado sólido à temperatura ambiente. As bandas localizadas em 1265 e 1215 cm^{-1} no espectro de fotoacústica podem ser atribuídas à deformação CCH no plano. Ambas as bandas são proibidas no espectro de IR, mas a redução de simetria pode favorecer o seu aparecimento.^{52,54,55}



Esquema XXIV

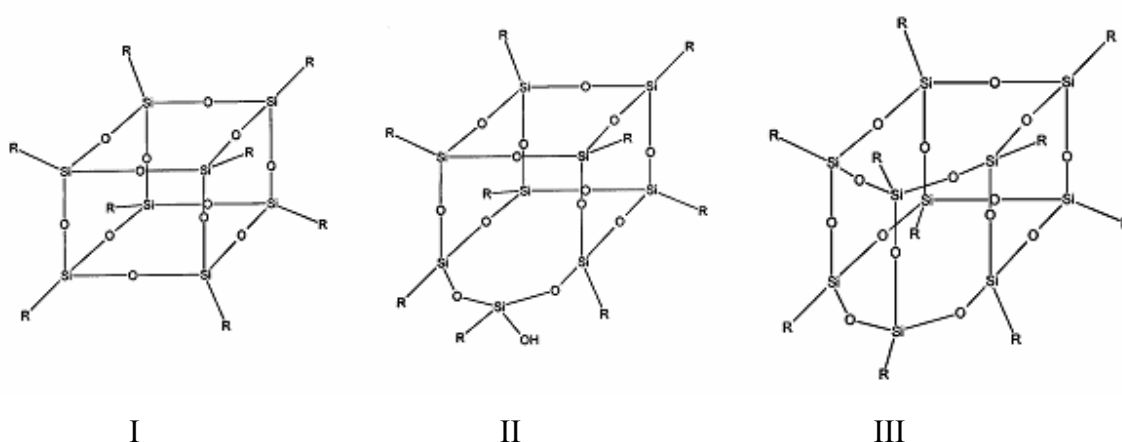
O espectro Raman mostra dois picos fracos (3121 e 3098 cm^{-1}) e um ombro (3089 cm^{-1}) de estiramento CH dos anéis Cp, em comparação com a banda intensa observada no espectro de fotoacústica. Além disso, as deformações no plano e fora do plano também são mais fracas no espectro Raman. Por outro lado, os modos vibracionais de respiração do anel e metal-ligante são bastante intensos, como pode ser observado no espectro (Fig. 1b). Os modos de estiramento ZrCp e ZrCl aparecem entre 300 e 450 cm^{-1} , enquanto as deformações CpZrCp, CpZrCl e ClZrCl estão localizadas abaixo de 200 cm^{-1} .^{51,52} Infelizmente, os modos vibracionais situados abaixo de 200 cm^{-1} não foram medidos devido ao filtro utilizado no espectrômetro Raman. A atribuição dos modos de vibração metal-ligante dos metallocenos permanece em debate. As referências mais antigas atribuem os picos de estiramento às vibrações ZrCp e ZrCl puras.^{51,52,56,57} Recentemente, porém, estudos teóricos mostraram que os picos assinalados anteriormente a ZrCl puro são na verdade, combinados com aqueles dos anéis Cp. Segundo Van der Pol *et al.*⁵⁸, os modos de estiramento ZrCl são combinados com Cp *tilting* ou estiramento ZrCp. A posição dos picos no espectro Raman está de acordo com os resultados mostrados por Van der Pol *et al.*⁵⁸, com exceção do ombro localizado em 343 cm^{-1} . Este ombro foi observado anteriormente como um pico fraco em 333 cm^{-1} . Por outro lado, Samuel *et al.*⁵⁶ observaram uma banda

intensa em 332 cm^{-1} no espectro IR, mas não observaram qualquer pico no espectro Raman.

5.1.2 Silsesquioxanos (POSS)

Os silsesquioxanos foram sintetizados na UNMDP (Argentina) pelo grupo do prof. Dr. Roberto J.J. Williams conforme a literatura e utilizados como suportes ou modificadores da sílica.^{49,50} Estes compostos são constituídos por uma mistura das estruturas poliédricas T8, T9(OH) e T10. A diferença entre os silsesquioxanos está no grupo orgânico (R) ligado a cada átomo de silício das estruturas poliédricas.

As estruturas T8 (I), T9(OH) (II) e T10 (III) estão representadas no Esquema XXV:

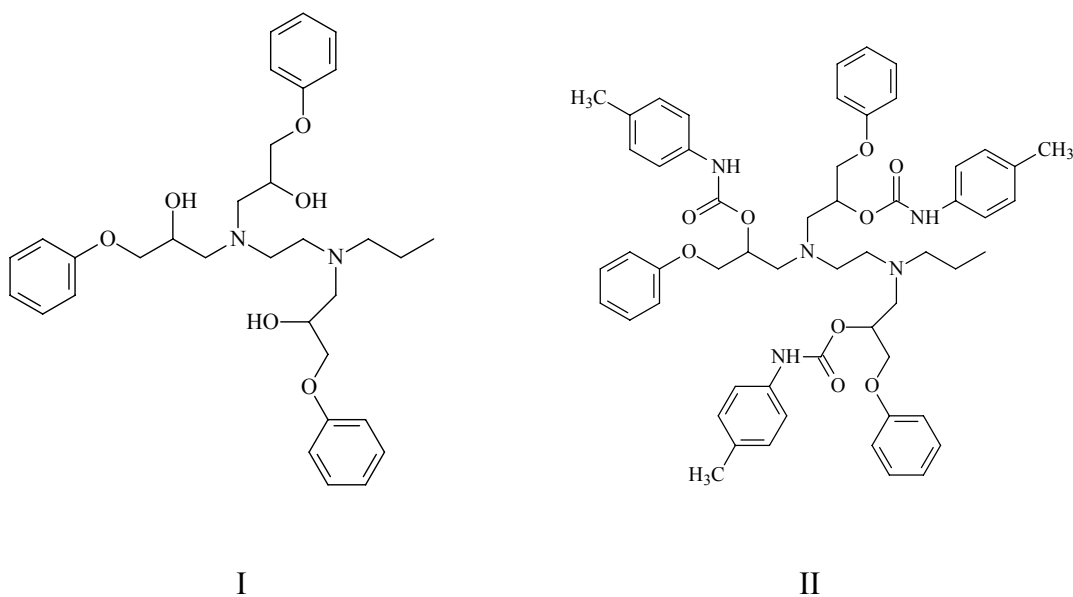


Esquema XXV

Os grupos R dos silsesquioxanos são volumosos e ramificados, sendo que segmentos de (β -hidroxi)amina estão presentes nos grupos orgânicos do POSS3. A reação das hidroxilas do POSS3 com (*p*-toluil) isocianato (PTI) gera o grupo orgânico do POSS1, que contém segmentos N-(*p*-toluil)uretano. A Equação 3 mostra a reação entre o grupo hidroxila e PTI, que ocorre por adição nucleofílica a grupos acílicos:



No caso do POSS1, 100% das hidroxilas foram substituídas por grupos N-(*p*-toluil)uretano, enquanto apenas 50% foram substituídas no POSS2. Esta etapa de modificação foi realizada pelo grupo do Prof. Dr. Roberto J.J. Williams da UNMDP. Os grupos orgânicos do POSS3 (I) e POSS1 (II) estão representados no Esquema XXVI:



Esquema XXVI

O espectro vibracional dos POSS3 foi investigado por espectroscopia fotoacústica (FT-IR-PAS), de emissão (FR-IR-IES) e Raman. O espectro de fotoacústica do POSS3 está mostrado na Figura 2:

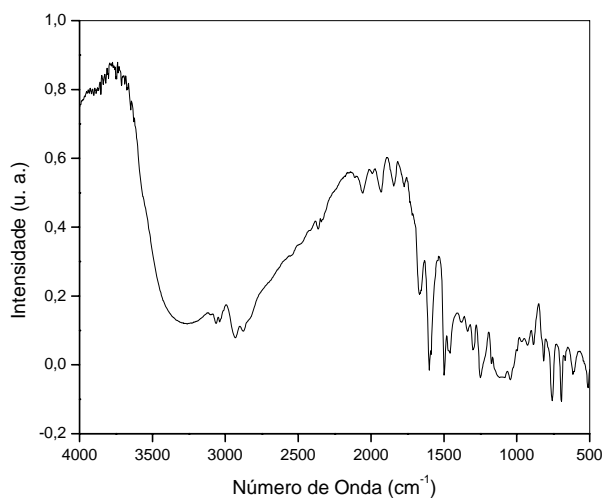
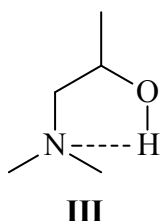


Figura 2: Espectro de FT-IR-PAS para POSS3.

O espectro do POSS3 mostra uma banda larga centrada em 3262 cm^{-1} , atribuída a estiramentos OH. Estes grupos estão associados por ligações de hidrogênio com os átomos de N da amina terciária.^{59,60} Estudos de mecânica molecular da literatura mostram que os grupos C-OH podem sofrer rotação e aproximar-se do átomo de N, gerando um anel de 5 membros através de ligações de hidrogênio.⁶¹ É possível que a formação deste anel de 5

membros, o qual está mostrado na Estrutura III, aumenta a reatividade dos átomos de carbono com respeito aos grupos Si-OH da estrutura T9(OH), gerando segmentos Si-O-C. Infelizmente, não há evidências claras da formação destes segmentos, já que os modos de vibração Si-O-C aparecem na mesma região que Si-O-Si. Além disso, cada mol de silsesquioxano contém em média 27 grupos C-OH e apenas um grupo Si-OH, o que resulta em teoria, na formação de apenas um segmento Si-O-C, o qual poderia não ser detectado espectroscopicamente.



Outras interações responsáveis pelo alargamento da banda de estiramento OH ocorrem entre os grupos C-OH/Si-OH e os grupos fenóxi. Alguns autores mostram que ocorrem interações entre anéis aromáticos e grupos OH de superfícies hidroxiladas, tais como sílica e mordenita.^{62,63} Além disso, as aminas terciárias do grupo R podem interagir com Si-OH da estrutura T9(OH). Moses *et al.*⁶⁴ observaram que aminas em posição γ poderiam interagir por ligações de hidrogênio com os grupos Si-OH de alquilaminosilanos. Todas estas interações são possíveis no POSS3, mas é difícil distingui-las umas das outras, já que apenas uma banda larga de estiramento OH pode ser observada no espectro.

A banda de estiramento CH aromático dos grupos fenóxi pode ser observada como um dublete de intensidade média localizado em 3062 e 3040 cm^{-1} . As bandas de deformação CCH do tipo balanço (*wagging*) podem ser observadas em 885 e 758 cm^{-1} .

As bandas localizadas em 1601, 1587, 1498, 1458, 1174, 1152, 1080 e 1023 cm^{-1} são atribuídas a estiramentos CC dos anéis aromáticos combinados com deformações CCH no plano. As bandas localizadas em 694 e 615 cm^{-1} correspondem a deformações CCC no plano e fora do plano, respectivamente, do anel monosubstituído. Além disso, a banda fraca localizada em 997 cm^{-1} e o ombro em 1220 cm^{-1} podem ser atribuídos a uma combinação de estiramento (CC) e deformação (CCC). De acordo com Colthup *et al.*⁵⁹, as bandas localizadas em 992 e 1011 cm^{-1} são estiramento (CC) e deformação (CCC), respectivamente. Estes modos vibracionais têm a mesma simetria em benzenos monosubstituído e meta-dissubstituído. Consequentemente, eles podem combinar-se e dar

origem a uma banda fraca entre 1010 e 990 cm^{-1} e uma outra variável, em forma e posição, entre 1280-1060 cm^{-1} . Para o caso de um OH ligado ao benzeno monosubstituído, a banda pode ser observada em 1230 cm^{-1} .⁵⁹

As bandas localizadas em 511 e 816 cm^{-1} podem ser assinaladas a deformação CCO fora do plano para o benzeno monosubstituído e uma combinação de deformações CCO no plano com COC, respectivamente.⁶⁵

O espectro do POSS3 mostra duas bandas localizadas em 1250 e 1044 cm^{-1} , o qual pode ser assinalado como modos de estiramento CO(C) assimétrico e simétrico, respectivamente. De acordo com Colthup *et al.*⁵⁹, modos de estiramento CO alifático e aromático de um fenóxi podem se combinar, não sendo possível atribuir os modos mencionados acima a estiramentos CO puramente aromático ou alifático.

A banda localizada em 1668 cm^{-1} , com ombros em 1662 e 1655 cm^{-1} , pode ser atribuída a estiramentos C=C olefínico.^{60,61,66,67} Estes modos vibracionais têm origem em reações secundárias durante a etapa de terminação da síntese do silsesquioxano.

O espectro de fotoacústica do POSS3 exhibe duas bandas em 2932 e 2876 e um ombro em 1468 cm^{-1} , os quais podem ser assinalados a estiramento (CH)_{CH2} assimétrico, (CH)_{CH2} simétrico e deformação CH₂, respectivamente. As bandas de estiramento e deformação do CH₂ foram reportadas na literatura em 2925, 2855 e 1463 cm^{-1} para o espectro de IR.⁵⁹

A banda localizada em 1338 cm^{-1} pode ser assinalada a uma combinação de deformação CCH do tipo balanço e deformação COH para álcoois secundários. De acordo com Colthup *et al.*⁵⁹, uma outra banda deveria aparecer em 1420 cm^{-1} . Infelizmente, esta banda não é observada devido à sobreposição dos modos de deformação CH₂ ou pela combinação dos modos de estiramento CC e deformação CCH dos grupos aromáticos.⁵⁹

Os modos de vibração Si-O-Si estão sobrepostos pelas bandas dos grupos orgânicos na região entre 1170 e 1060 cm^{-1} . Entretanto, uma banda fraca atribuída a estiramento Si-O(H) da estrutura T9(OH) pode ser observada em 968 cm^{-1} .

O espectro Raman é usualmente mais simples do que o espectro IR. Os picos correspondentes a modos vibracionais mais sensíveis ao ambiente, tais como OH e NH, são fracos e largos no Raman, enquanto os picos do esqueleto de carbono são intensos e estreitos.⁶⁸ Esse padrão pode ser observado no espectro de Raman para o POSS3 (Figura 3), com destaque para o pico intenso localizado em 996 cm^{-1} :

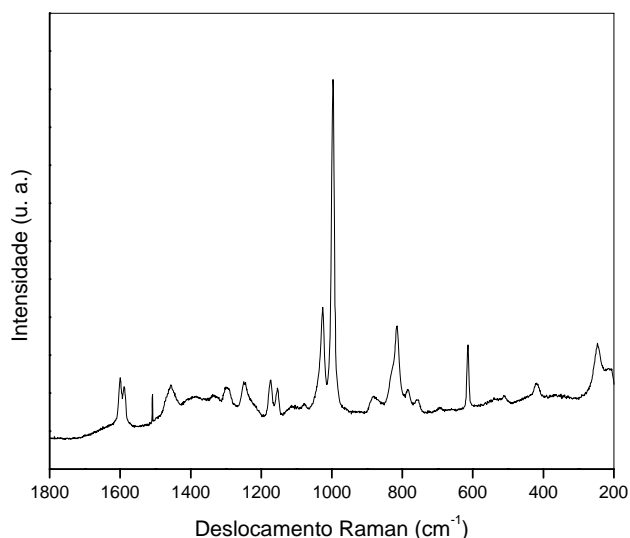


Figura 3: Espectro Raman para POSS3.

O espectro Raman do POSS3 foi obtido entre 4000 e 200 cm^{-1} , mas somente o intervalo entre 1800 e 200 cm^{-1} está mostrado na Figura 3. As bandas de estiramento OH e CH são pouco intensas quando comparadas às outras bandas do espectro e a região acima foi escolhida por concentrar o maior número de bandas de interesse. O espectro Raman permite analisar os modos vibracionais em menores números de onda, onde os equipamentos de FT-IR de uso rotineiro não fornecem resultados.

A Tabela 4 resume os principais modos de vibração do POSS3 por fotoacústica e Raman.

Tabela 4: Principais modos vibracionais do POSS3 por FT-IR-PAS e Raman.

FT-IR-PAS	Raman	Atribuições
-	3579 (w)	$\nu(\text{OH})$
-	3518 (w,br)	$\nu(\text{OH})$
3262 (s,br)	-	$\nu(\text{OH})$
-	3069 (w,br)	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
3062 (m)	-	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
3040 (m)	-	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
2932 (m)	2916 (sh)	$\nu_{\text{a}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
2876 (m)	2873 (w,br)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
1668 (m)	-	$\nu(\text{C}=\text{C})$

1662 (sh)	-	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1655 (sh)	-	$\nu(\text{C}=\text{C})$
1601 (s)	1599 (m)	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH})$ i.p.
1587 (m)	1588 (m)	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH})$ i.p.
1498 (s)	-	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH})$ i.p.
1468 (sh)	-	$\delta(\text{CH}_2)$
1458 (m)	1456 (m,br)	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH})$ i.p.
1338 (w)	1336 (w,br)	$\omega(\text{CCH}) + \delta(\text{COH})$
1250 (s,br)	1247 (m,br)	$\nu_a(\text{CO})$
1220 (sh)	1220 (sh)	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$
1174 (w)	1174 (m)	$\delta(\text{CCH})$ i.p. + $\nu(\text{CC})$
1170-1060 (s,br)	-	$\nu_a(\text{SiO}(\text{Si}))$
1152 (sh)	1154 (m)	$\delta(\text{CCH})$ i.p. + $\nu(\text{CC})$
1080 (w)	1077 (w)	$\delta(\text{CCH})$ i.p. + $\nu(\text{CC})$
1044 (s)	-	$\nu_s(\text{CO})$
1023 (sh)	1026 (s)	$\delta(\text{CCH})$ i.p. + $\nu(\text{CC})$
997 (w)	996 (vs)	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$
968 (w)	-	$\nu(\text{SiO}(\text{H}))$
885 (w)	881 (w,br)	$\omega(\text{CCH})$
816 (m)	815 (s)	$\delta(\text{CCO})$ i.p. + $\delta(\text{COC})$
758 (s)	757 (w,br)	$\omega(\text{CCH})$
694 (s)	693 (w)	$\delta(\text{CCC})$ o.p.
615 (m)	614 (s)	$\delta(\text{CCC})$ i.p.
511 (m)	510 (w, br)	$\delta(\text{CCO})$ o.p.
-	419 (m)	$\delta(\text{CCC})$
-	246 (m)	$\delta(\text{CCO})$ i.p.

ν estiramento; δ deformação do tipo tesoura; ω deformação do tipo balanço; i.p. no plano; o.p. fora do plano; w fraca; m média; s forte; vs muito forte; sh ombro; br larga

É importante ressaltar na Tabela 4 o pico localizado em 246 cm^{-1} . Este pico foi atribuído à deformação CCO no plano para o grupo fenóxi do POSS3. Este modo vibracional é sensível ao tipo de ligante do anel aromático monosubstituído. Stepherson *et al.*⁶⁵ reportaram um pico fraco localizado em 258 cm^{-1} , atribuído ao modo de deformação CCO no plano para o grupo metóxi ligado ao anel aromático no anisol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-OCH}_3$). Além disso, o pico localizado em 240 cm^{-1} foi assinalado ao modo de deformação CCO no plano para o fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$).⁶⁹ Ambos os exemplos da literatura contém átomos de oxigênio

ligados ao anel aromático, o que reforça a idéia de que o pico localizado em 246 cm^{-1} seja um modo de deformação CCO no plano.

A decomposição térmica do POSS3 foi verificada por espectroscopia no infravermelho por emissão (FT-IR-IES) e por análise termogravimétrica. A Figura 4 mostra os espectros de emissão obtidos entre 100 e 1000°C com intervalos de 50°C :

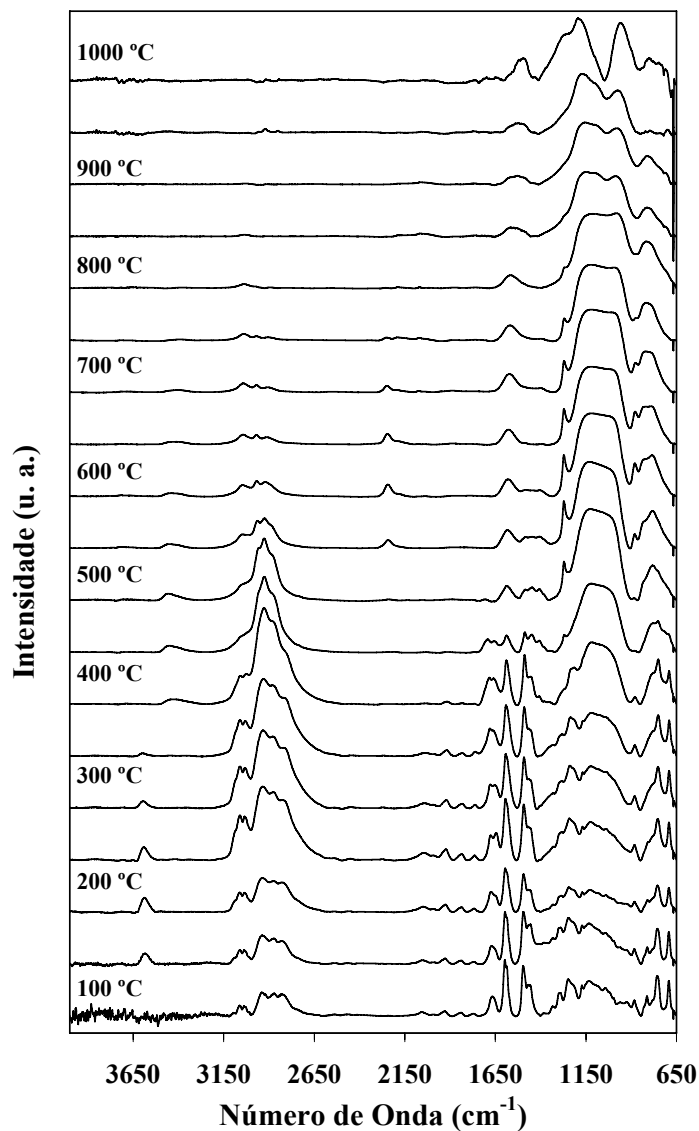


Figura 4: Espectros de emissão para o POSS3.

Com o aumento da temperatura, observa-se que as bandas associadas com os grupos R do POSS3 tornam-se mais fracas ou desaparecem (3060 , 3035 , $2000-1700$, 1598 , 1586 , 1496 , 1246 , 812 , 755 cm^{-1}), enquanto os grupos inorgânicos Si-O-Si ($1350-1000$, 782 cm^{-1}) e Si-OH (970 cm^{-1}), são ressaltados.

O espectro de emissão do POSS3 foi deconvoluído na região de estiramento OH para três temperaturas distintas e está mostrado na Figura 5:

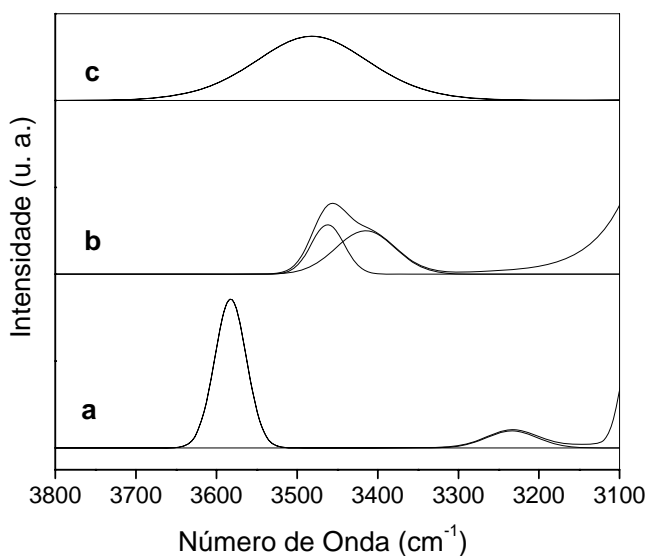


Figura 5: Deconvolução das bandas de estiramento OH para os espectros de emissão obtidos em (a) 150, (b) 500 e (c) 950°C.

O espectro de emissão do POSS3 mostra duas bandas de estiramento OH localizadas em 3583 e 3234 cm⁻¹. No espectro Raman, foram observados picos fracos em 3579 e 3518 cm⁻¹, enquanto no espectro de fotoacústica, apenas uma banda muito larga e intensa em 3262 cm⁻¹. Parece que alguns modos vibracionais observados apenas em Raman ou em PAS podem ser observados claramente no espectro de emissão. Espectros de emissão obtidos em temperaturas entre 150 e 400°C apresentam apenas uma banda em 3580 cm⁻¹, que torna-se mais larga e desloca-se para 3450 cm⁻¹ para temperaturas superiores a 400°C. Estas observações mostram que os grupos OH estão fortemente envolvidos em ligações de hidrogênio. De acordo com Colthup *et al.*⁵⁹, uma banda fraca e estreita de estiramento OH em álcoois livres de interações deveria ser observada em 3640 cm⁻¹. Este não parece ser o caso dos grupos OH do POSS3.

A banda de estiramento OH do espectro obtido a 500°C é larga e assimétrica. Esta banda pode ser deconvoluída em dois componentes, 3462 e 3415 cm⁻¹. Nenhuma banda de estiramento OH é observada para os espectros de emissão obtidos em 850 e 900°C. Entretanto, quando a amostra é submetida a aquecimento a 950°C, uma banda larga e simétrica, localizada em 3480 cm⁻¹, pode ser observada no espectro de emissão do POSS3. Isto sugere que os grupos OH podem ser regenerados a altas temperaturas. É possível

também que as ligações Si-O-Si do silsesquioxano sejam rompidas a elevadas temperaturas, ocorrendo formação de grupos Si-OH.

A decomposição térmica do POSS3 ocorre em quatro etapas, 153, 296, 326 e 395°C, com perdas de massa de 2,6, 26,6, 18,0 e 28,9%, respectivamente. Este resultado está de acordo com os dados de FT-IR-IES do POSS3, nos quais algumas bandas características do grupo R volumoso, tais como 3060, 3035, 2000-1700, 1598, 1586, 1496, 1246, 812 e 755 cm^{-1} , não são detectadas nos espectros obtidos acima de 450°C. Eisenberg *et al.*⁷⁰ analisaram as propriedades térmicas e mecânicas de materiais híbridos orgânico-inorgânico obtidos por copolimerização de estireno com silsesquioxanos funcionalizados com metacrilóxiopropil. Os autores observaram que a decomposição térmica desses sistemas leva à formação de uma camada vítrea de SiO_xC_y durante a pirólise. A partir de 450°C, quando não se observa mais as bandas características do POSS3, ainda é possível observar bandas correspondentes a grupos orgânicos em 3040, 2968, 2903 e 1569 cm^{-1} . É provável que o grupo volumoso ligado a cada átomo de silício sofra fragmentação durante a pirólise, gerando fragmentos orgânicos menores. Grupos funcionais ausentes abaixo de 450°C também podem ser observados à medida que a temperatura aumenta. É o que acontece com as bandas de estiramento $(\text{CH})_{\text{CH}_3}$ e deformação CH_3 , observadas em 2960 e 1272 cm^{-1} , respectivamente. A banda localizada em 1272 cm^{-1} é particularmente estreita, sugerindo que a metila esteja ligada ao átomo de silício, conforme a literatura.⁵⁹ A banda de estiramento Si-H pode ser observada a partir de 550°C em 2242 cm^{-1} . Possivelmente, é gerada por reações ou rearranjos do segmento Si- CH_3 à medida que a temperatura aumenta. Ambas as espécies, Si- CH_3 e Si-H, não estão mais presentes nos espectros de emissão obtidos a temperaturas superiores que 750°C.

Os espectros de emissão obtidos com temperaturas tão elevadas quanto 900°C ainda apresentam bandas fracas próximas a 3040 e entre 1650-1400 cm^{-1} , correspondentes estiramento CH e CC, respectivamente, de anéis heteroaromáticos gerados a elevadas temperaturas a partir dos grupos orgânicos remanescentes na amostra. É bem conhecido que grupos aromáticos apresentam uma elevada estabilidade térmica, muito maior do que os segmentos alifáticos.⁷¹

Os espectros de emissão obtidos a temperaturas inferiores a 400°C mostram que os estiramentos assimétricos SiO(Si) estão sobrepostos pelas bandas dos grupos orgânicos. Contudo, a partir desta temperatura, uma banda larga pode ser observada entre 1300 e 870 cm^{-1} . Modificações significativas ocorrem nesta região a partir de 850°C, havendo um desdobramento em duas outras bandas (1160 e 970 cm^{-1}) e em um ombro (1090 cm^{-1}). Os

espectros de emissão obtidos a 500 e 950°C foram submetidos à deconvolução na região de estiramento assimétrico SiO(Si) (Figura 6):

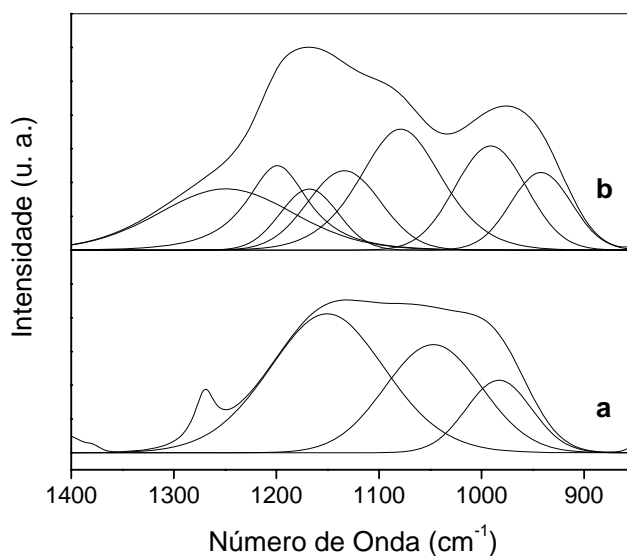


Figura 6: Deconvolução das bandas de estiramento assimétrico SiO(Si) para os espectros de emissão obtidos em (a) 500 e (b) 950°C.

O espectro de emissão obtido a 500°C mostra que a região de estiramento assimétrico SiO(Si) pode ser deconvoluída em três componentes (1150, 1047 e 983 cm^{-1}), enquanto o espectro obtido a 950°C, em sete componentes (1249, 1199, 1168, 1133, 1079, 991 e 942 cm^{-1}). Cabe salientar que a banda observada em 1269 cm^{-1} no espectro (Fig. 6a) foi assinalada à deformação das metilas ligadas ao átomo de silício e portanto, não foi considerada na deconvolução. A região de estiramento assimétrico Si-O(Si) é mais larga para o espectro obtido a 950°C, havendo componentes em maiores e menores números de onda com relação ao espectro obtido a 500°C. É possível que tenham ocorrido rearranjos da fração inorgânica durante a decomposição térmica do POSS3.

5.1.3 Interações entre o catalisador metalocênico e o silsesquioxano

Considerando-se a disponibilidade de catalisador, parte do estudo de interações catalisador/POSS foi realizada com (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ e outra parte, com Cp₂ZrCl₂.

A técnica de XPS foi utilizada para caracterizar os sistemas catalíticos contendo (*n*-BuCp)₂ZrCl₂. A técnica é limitada ao estudo de superfícies, pois embora o feixe de raios-X incidente possa penetrar em grandes profundidades na amostra, os elétrons não podem escapar de profundidades maiores do que alguns nanômetros.⁴⁵ A Figura 7 mostra o

espectro de investigação obtido para o POSS3, onde átomos de O, N, C e Si podem ser observados.

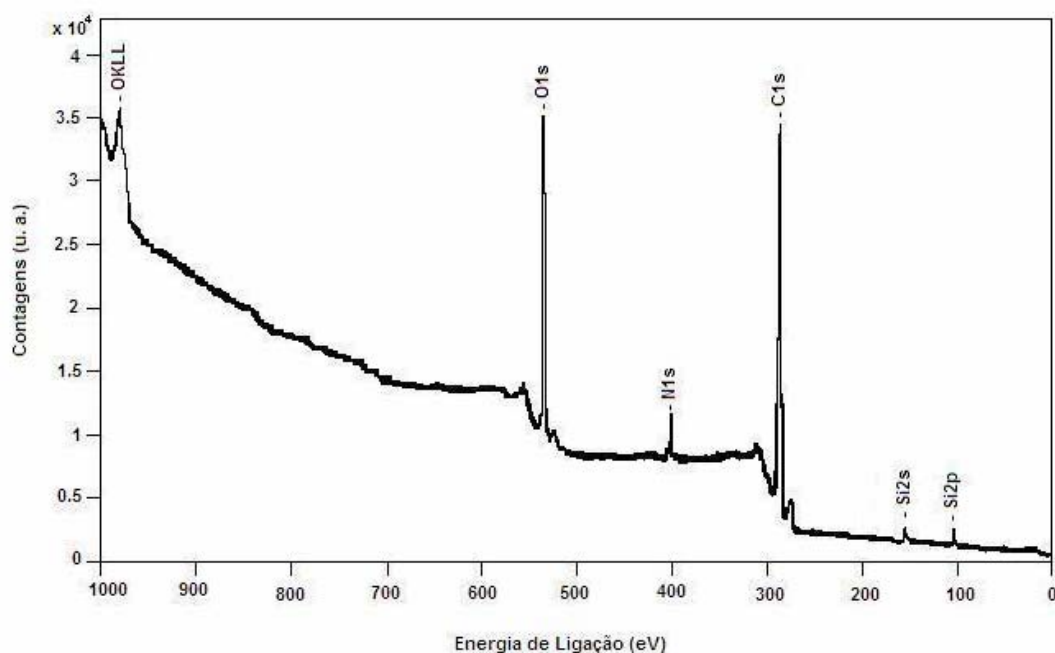


Figura 7: Espectro de investigação do POSS3 obtido por XPS.

A interação entre $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e o POSS foi estudada em uma amostra contendo razão mássica Zr:POSS3 (1:1). Os espectros foram analisados no modo de alta resolução (0,05 eV), de forma que os fotoelétrons de cada átomo (O, N, C e Si) foram analisados isoladamente. O espectro do Si (2p) do POSS3 apresentou um pico em 102,8 eV e o espectro de C (1s) foi deconvoluído em 4 picos correspondentes aos átomos de carbono ligados aos átomos de oxigênio, nitrogênio, carbono e silício. A Tabela 5 mostra as energias de ligação dos elétrons do C (1s) antes e após a reação do POSS com o metalloceno.

A energia do feixe incidente é muito grande e provoca a ejeção de elétrons dos níveis mais internos dos átomos da superfície. *A priori*, os elétrons das camadas mais internas não deveriam sentir o efeito da formação de ligações químicas entre os átomos, o que ocorre através dos elétrons de valência (elétrons mais externos). Entretanto, a formação da ligação química provoca pequenos deslocamentos na energia de ligação dos elétrons, que podem ser interpretados como uma modificação do ambiente químico próximo ao átomo.⁴⁵ Na Tabela 5, após o contato com o metalloceno, a energia de ligação

dos elétrons do C (1s) sofreu um deslocamento para um menor valor de energia de ligação para os sinais atribuídos aos carbonos ligados a silício, oxigênio e nitrogênio.

Tabela 5. Resultados da deconvolução do espectro de alta resolução de C (1s) para o POSS3 puro e após reação com o catalisador $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$.

Ambiente Químico	Energia de Ligação (eV)	
	POSS3	POSS3/ $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$
C-Si	283,1	282,9
C-C	284,8	284,8
C-N	286,1	285,8
C-O	286,5	286,1

O deslocamento para menores valores de energias de ligação indica que as espécies de carbono, após reação com o metaloceno, encontram-se em um ambiente químico mais rico em elétrons, sendo que as espécies cujos átomos de carbono estavam ligados a oxigênio ou a nitrogênio apresentaram os maiores deslocamentos.

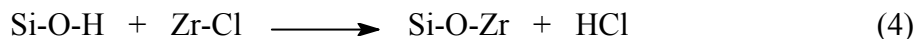
Devido ao acoplamento spin-órbita, a deconvolução do pico do Zr (3d) apresenta dois sinais centrados em 182,0 eV ($3d^{5/2}$) e 185,0 eV ($3d^{3/2}$). A Tabela 6 mostra as energias de ligação do Zr ($3d^{5/2}$) quando o metaloceno é adicionado ao POSS3. Para efeitos comparativos, foram incluídos dados da literatura referentes ao catalisador puro e imobilizado sobre sílica.⁷²

Tabela 6. Energia de ligação do Zr ($3d^{5/2}$) para o catalisador $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, para o mesmo catalisador imobilizado sobre sílica e adicionado sobre POSS3.

Sistema	Energia de Ligação (eV)
$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2^a$	181,6
$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2^a$	182,4
$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{POSS3}$	182,9

^a: Dados relatado na referência 72.

A imobilização do zirconoceno sobre sílica desloca a energia de ligação dos elétrons do Zr ($3d^{5/2}$) para valores mais elevados, quando comparado ao complexo puro. A Equação 4 representa a reação esperada entre o metaloceno e a sílica:

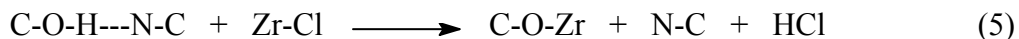


A ligação do Zr com o oxigênio do silanol, mais eletronegativo que o Cl, torna o zircônio mais deficiente em elétrons, o que justifica o deslocamento observado para valores mais elevados de energia de ligação quando o zirconoceno é imobilizado sobre sílica.

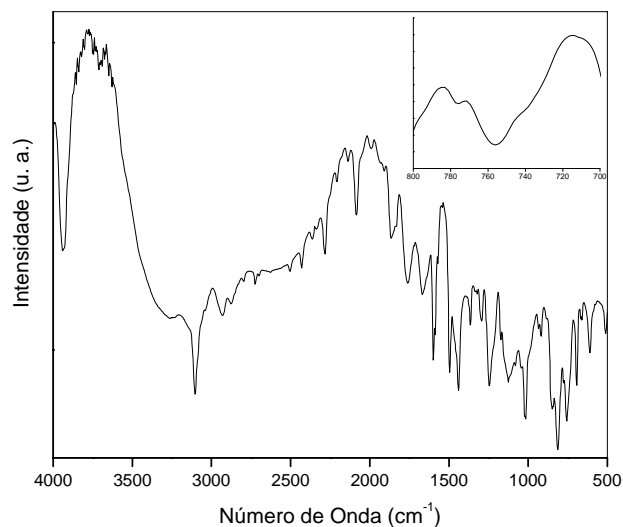
A análise direta do oxigênio não é possível devido a grande quantidade deste átomo no silsesquioxano. Assim, a análise é realizada a partir do átomo de carbono ligado ao oxigênio. Na Tabela 5 é possível observar o deslocamento da energia de ligação do C (1s) ligado ao oxigênio para valores menores após a reação do metaloceno com o POSS3, sugerindo a formação da ligação C-O-Zr. Sendo o Zr menos eletronegativo do que o H ligado inicialmente ao O, observa-se que os elétrons do C (1s) estão em um ambiente químico mais rico em elétrons.

O carbono ligado ao nitrogênio também apresenta um deslocamento para menores valores de energia de ligação. Considerando-se a formação do anel de cinco membros mencionado anteriormente (Estrutura III), a ligação de hidrogênio entre o oxigênio e o nitrogênio seria rompida após a adição do metaloceno, tornando o carbono mais rico em elétrons.

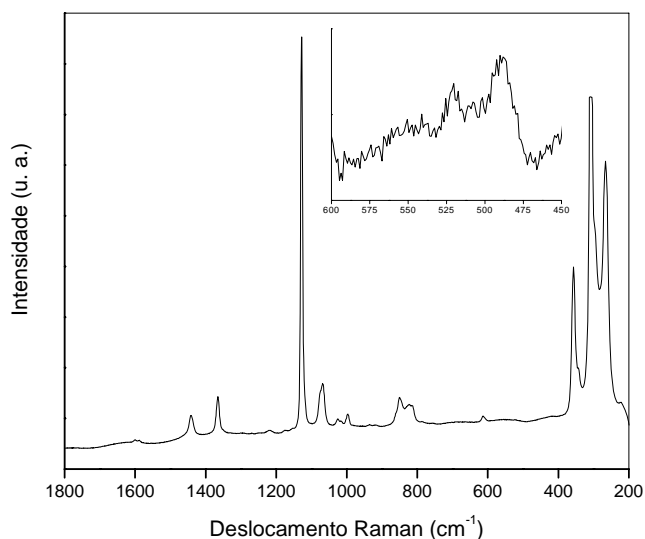
Baseado nos dados de XPS e no conhecimento prévio das interações intramoleculares que ocorrem no POSS3 em estudo, a Equação 5 representa a possível reação química entre o metaloceno e o silsesquioxano:



O espectro vibracional da amostra Zr:POSS3 (1:1) reforça as observações de XPS. A amostra foi preparada com o catalisador Cp_2ZrCl_2 . A Figura 8 mostra os espectros de FT-IR-PAS e Raman:



(a)



(b)

Figura 8: Espectros (a) FT-IR-PAS e (b) Raman para o sistema Zr:POSS3 (1:1) (ambos com a região de maior interesse expandida).

Alguns modos vibracionais dos espectros de fotoacústica e Raman do POSS3 foram afetados após a adição do catalisador Cp_2ZrCl_2 , indicando que reações químicas e interações moleculares ocorreram. A região de estiramento CH do POSS3 foi sobreposta pela banda intensa de estiramento CH do anel Cp no espectro de fotoacústica. Os modos de deformação no plano e fora do plano do anel Cp também sofreram pequenas modificações, indicando uma possível perturbação da nuvem eletrônica do anel Cp pelo POSS3.⁵⁹

O espectro de fotoacústica da amostra Zr:POSS3 (1:1) mostra uma banda larga centrada em 2550 cm^{-1} , atribuída a estiramento $\text{N}^+\text{-H}$ envolvido em ligações de hidrogênio com Cl^- ($\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{Cl}^-$).⁵⁹ O ombro localizado em 740 cm^{-1} pode ser atribuído à deformação $\text{CN}^+\text{-H}$ do tipo balanço. Como discutido anteriormente (seção 5.1.2) a presença de ligações de hidrogênio entre os grupos β -hidróxi e amina terciária do POSS3 pode ativar a ligação C-OH. A reação entre Cp_2ZrCl_2 e C-OH pode ocorrer em meio básico, na presença de aminas terciárias como aquelas presentes na estrutura orgânica do grupo R do POSS3.⁷³ A reação ocorre conforme a Equação 6:



De acordo com Lord and Merrifield⁷⁴, espécies ácidas de hidrocloreto de amina terciária, $\text{R}'_3\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{Cl}^-$, exibem uma banda intensa no IR em 2540 cm^{-1} , que corresponde ao estiramento $\text{N}^+\text{-H}$. A interação do $\text{N}^+\text{-H}$ com Cl^- explicaria o deslocamento deste modo vibracional de 2725 para 2540 cm^{-1} .⁷⁵

A adição do catalisador metalocênico parece resultar (i) no rompimento da ligação de hidrogênio entre o nitrogênio e o oxigênio do POSS3, (ii) na formação da espécie Zr-O-C e (iii) na formação da espécie $\text{R}'_3\text{N}^+\text{-H}\cdots\text{Cl}^-$. Gray *et al.*⁷⁶ observaram que a presença de ligantes Cl^- no catalisador Cp_2ZrCl_2 decresce a densidade eletrônica do metal de transição, favorecendo a formação de uma ligação forte Zr-O.

Os modos de estiramento CO, ZrO e de deformação ZrOC são esperados em $1140\text{-}1090$, $570\text{-}420$ e $765\text{-}730\text{ cm}^{-1}$, respectivamente.⁷³ No espectro de fotoacústica da amostra Zr:POSS3 (1:1), o modo de estiramento CO da espécie gerada não pode ser observado devido à sobreposição dos outros modos de estiramento CO do POSS3. A banda correspondente ao estiramento ZrO também não foi observada no espectro. Por outro lado, a deformação ZrOC foi observada como uma banda fraca em 776 cm^{-1} , em destaque no espectro (Fig. 8a).

Além das modificações mencionadas acima no espectro de fotoacústica do Zr:POSS3 (1:1), observa-se que a banda localizada em 1338 cm^{-1} no espectro do POSS3 desloca-se para 1334 cm^{-1} , além do aparecimento de uma nova banda em 1321 cm^{-1} . Esta última banda também pode ser atribuída à combinação de deformação CCH do tipo balanço com deformação COH do álcool secundário. A substituição do hidrogênio pelo zircônio poderia resultar no deslocamento ou mesmo na formação de uma nova banda.

No espectro Raman da amostra Zr:POSS3 (1:1), duas modificações importantes devem ser mencionadas com relação ao espectro Raman do POSS3, o desaparecimento do pico localizado em 246 cm^{-1} e o aparecimento de um pico fraco em 488 cm^{-1} . O primeiro pico foi atribuído ao modo de deformação CCO no plano para o grupo fenóxi do POSS3, enquanto o segundo pico foi atribuído ao estiramento ZrO do metaloceno ligado ao POSS3, em destaque no espectro (Fig. 8b). O modo de deformação ZrOC, observado no espectro de fotoacústica em 776 cm^{-1} , não foi observado no espectro Raman, pois esse modo vibracional é proibido por espectroscopia Raman.

A suposição de que o metaloceno tenha se ligado ao oxigênio do álcool já foi cogitada durante a discussão dos resultados de XPS e a presença do pico localizado em 488 cm^{-1} reforça esta hipótese. Considerando-se que o zircônio tenha se ligado quimicamente ao oxigênio, deve-se supor que houve a perda de pelo menos um átomo de cloro do metaloceno, que pode ser confirmada pela banda larga de hidrohaleto de amina terciária em 2540 cm^{-1} no espectro de fotoacústica. Entretanto, nenhuma modificação foi observada com relação aos outros modos de vibração metal-ligante no espectro Raman. Cabe salientar que estes modos não correspondem à ligação Zr-Cl puro, apresentando uma forte contribuição dos modos vibracionais dos anéis Cp. Além disso, espectroscopia Raman é muito menos sensível do que XPS.

O pico correspondente à deformação CCO no plano (246 cm^{-1}) do grupo fenóxi desapareceu após a adição do catalisador. O Cp_2ZrCl_2 é um organometálico deficiente em elétrons (16 elétrons) e os heteroátomos presentes no POSS3 podem coordenar-se ao metal, sofrendo perturbações em seus modos vibracionais. As interações entre o zircônio e o oxigênio do grupo fenóxi poderiam causar uma quebra de simetria e o desaparecimento do modo de deformação CO no plano.

A Tabela 7 resume os modos de vibração da amostra Zr:POSS3 (1:1):

Tabela 7: Modos de vibração do Zr:POSS3 (1:1) nos espectros de fotoacústica e Raman.

FT-IR-PAS	Raman	Atribuições
3265 (s,br)	-	$\nu(\text{OH})$
-	3580 (w)	$\nu(\text{OH})$
-	3518 (w,br)	$\nu(\text{OH})$
	3122 (w)	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
3103 (s)	-	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
-	3099 (w,br)	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$

-	3090 (sh)	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
3060 (sh)	3070 (w,br)	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
3041 (w)	-	$\nu(\text{CH})_{\text{aromático}}$
2930 (m)	2908 (w,br)	$\nu_{\text{a}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
2876 (m)	2874 (w)	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})_{\text{CH}_2}$
2550 (br)	-	$\nu(\text{NH}^+)$
1599 (s)	1600 (w)	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}) \text{ i.p.}$
1588 (m)	1588 (w)	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}) \text{ i.p.}$
1496 (s)	-	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}) \text{ i.p.}$
1467 (sh)	-	$\delta(\text{CH}_2)$
1457 (sh)	-	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCH}) \text{ i.p.}$
1441 (s)	1441 (m)	$\nu(\text{CC})$
1365 (m)	1365 (s)	$\nu(\text{CC})$
1334 (w)	-	$\omega(\text{CCH}) + \delta(\text{COH})$
1321 (w)	-	$\omega(\text{CCH}) + \delta(\text{COH})$
1265 (sh)	-	$\delta(\text{CCH}) \text{ i.p.}$
1246 (s,br)	1247 (w)	$\nu_{\text{a}}(\text{CO})$
1217 (sh)	1219 (w)	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$
1173 (w)	1174 (w)	$\delta(\text{CCH}) \text{ i.p.} + \nu(\text{CC})$
1170-1060 (s,br)	-	$\nu_{\text{a}}(\text{SiO}(\text{Si}))$
1152 (sh)	1153 (w)	$\delta(\text{CCH}) \text{ i.p.} + \nu(\text{CC})$
1125 (w)	1127 (vs)	<i>Cp breathing</i>
1080 (w)	-	$\delta(\text{CCH}) \text{ i.p.} + \nu(\text{CC})$
-	1074 (sh)	$\delta(\text{CCC})$
-	1068 (s)	$\delta(\text{CCH}) \text{ i.p.}$
1044 (w)		$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$
1022 (s)	1026 (w)	$\delta(\text{CCH}) \text{ i.p.}$
1015 (s)	1016 (sh)	$\delta(\text{CCH}) \text{ i.p.}$
-	997 (m)	$\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CCC})$
883 (w)	-	$\omega(\text{CCH})$
856 (sh)	859 (sh)	$\delta(\text{CCH}) \text{ o.p.}$
849 (s)	850 (m,br)	$\delta(\text{CCH}) \text{ o.p.}$
843 (s)	-	$\delta(\text{CCH}) \text{ o.p.}$
813 (s)	814 (m,br)	$\delta(\text{CCH}) \text{ o.p.}$
776 (w)	-	$\delta(\text{ZrOC})$

756 (s)	757 (w)	$\omega(\text{CCH})$
740 (sh)	-	$\omega(\text{CNH}^+)$
693 (s)		$\delta(\text{CCC})$ o.p.
-	613 (w)	$\delta(\text{CCC})$ i.p.
-	488 (w)	$\nu(\text{ZrO})$
-	418 (w)	$\delta(\text{CCC})$
-	356 (s)	$\nu_s(\text{ZrCl}) + \nu_s(\text{ZrCp})$
-	343 (sh)	$\nu_a(\text{ZrCl}) + \text{Cp tilting}$
-	308 (vs)	$\nu_s(\text{ZrCl}) + \text{Cp tilting}$
-	296 (sh)	$\nu_a(\text{ZrCl}) + \text{Cp tilting}$
-	266 (s)	$\nu_a(\text{ZrCl}) + \text{Cp tilting}$

ν estiramento; δ deformação do tipo tesoura; ω deformação do tipo balanço; i.p. no plano; o.p. fora do plano; w fraca; m média; s forte; vs muito forte; sh ombro; br larga

Como demonstrado por XPS e espectroscopia vibracional, a reação entre Cp_2ZrCl_2 e POSS3 resulta em uma modificação na esfera de coordenação do zircônio. A técnica UV-Vis também permite uma análise desta esfera de coordenação, mas a nível de transições eletrônicas.

Os catalisadores metalocênicos com metais de transição do grupo 4 são d^0 e não apresentam bandas de transição $d \rightarrow d$. Entretanto, podem ser observadas bandas de transferência de carga dos ligantes para o metal (LMCT). Para estes catalisadores, duas bandas LMCT podem ser observadas, (i) uma banda larga com menor energia, correspondente a duas transições eletrônicas e (ii) uma banda intensa com maior energia, correspondente a três transições eletrônicas.⁷⁷⁻⁷⁹ A transição de menor energia ocorre do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular não ocupado de menor energia (LUMO). Os orbitais moleculares HOMO e LUMO são formados por contribuições dos ligantes e dos metais, mas o orbital molecular HOMO é constituído predominantemente pelos elétrons dos ligantes, enquanto o orbital molecular LUMO, pelos elétrons do metal. A Teoria de Densidade Funcional (DFT) mostra que a contribuição dos ligantes para o orbital HOMO é superior a 80% em catalisadores metalocênicos do tipo Cp_2MCl_2 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$). Para o orbital LUMO, a contribuição do metal é superior a 50%, dependendo do átomo metálico. A Tabela 8 mostra a energia, o comprimento de onda (λ) e a absorvidade molar (ϵ) para as bandas do Cp_2ZrCl_2 citadas na literatura e aquelas obtidas experimentalmente:

Tabela 8: Energia, comprimento de onda e absorvidade molar das bandas do catalisador Cp_2ZrCl_2 .

Energia (eV) ^a	Comprimento de Onda (nm)		Absortividade Molar ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
	Teórico ^a	Experimental	Teórico ^a	Experimental
4,28	290	290	≤ 3000	2146
3,73	334	335	≤ 1000	889

^a Dados das referências 77-79.

Apesar de haver uma contribuição do metal no orbital molecular HOMO e dos ligantes no orbital molecular LUMO, as transições eletrônicas que constituem a banda de menor energia são predominantemente $L \rightarrow M$ (LMCT). Esta banda é, portanto, sensível às reações que ocorrem na esfera de coordenação do átomo metálico. O efeito da adição do POSS3 na intensidade e localização das bandas do catalisador Cp_2ZrCl_2 ($1,7 \times 10^{-4}$ M) foi verificado por UV-Vis. A Figura 9 mostra o espectro do catalisador antes e após a adição de alíquotas do POSS3:

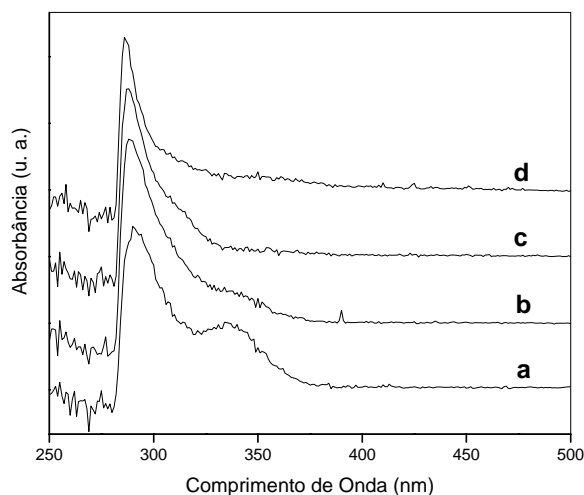


Figura 9: Espectros de UV-Vis da solução do catalisador Cp_2ZrCl_2 titulado com (a) 0, (b) 100, (c) 200 e (d) 1000 μL da solução do POSS3.

A banda localizada em 335 nm é a de menor energia e também, mais suscetível ao ambiente químico do que a banda localizada em 290 nm. A adição de 100 μL da solução de POSS3 causa uma redução na intensidade da banda localizada em 335 nm. Isto significa

que a população de elétrons sendo transferidos dos ligantes para o metal diminui. Após a adição de uma alíquota de 200 μL , observa-se o desaparecimento da banda em 335 nm e o aparecimento de um ombro em 315 nm.

A adição de alíquotas de POSS1 a uma solução de catalisador com a mesma concentração foi realizada. A Figura 10 mostra os espectros de UV-Vis para as soluções de catalisador tituladas com o POSS1:

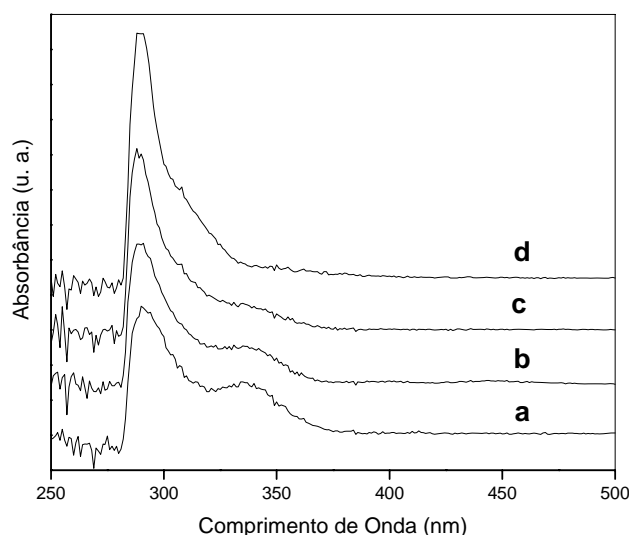


Figura 10: Espectros de UV-Vis da solução do catalisador Cp_2ZrCl_2 titulado com (a) 0, (b) 100, (c) 200 e (d) 1000 μL da solução do POSS1.

A Figura 10 mostra que a banda em 335 nm ainda está presente após a adição de 200 μL da solução do POSS1, mas não é mais observada para a adição de 1000 μL . O POSS1 apresenta segmentos de aminas terciárias, N-(*p*-toluol)uretano e fenóxi na sua estrutura orgânica. Estes grupos podem estar interagindo com o catalisador e modificando sua esfera de coordenação, o que resulta no desaparecimento da banda localizada em 335 nm. O ombro observado no sistema Cp_2ZrCl_2 :POSS3 em 315 nm não é observado nos espectros do sistema Cp_2ZrCl_2 :POSS1, mas pode ter sido sobreposto pelo alargamento da banda localizada em 290 nm após a adição do POSS1.

A reação do catalisador metallocênico com o MAO foi estudada por Coevoet *et al.*⁸⁰⁻⁸² Os autores adicionaram pequenas quantidades de MAO (razão Al/Zr < 30) em uma solução do catalisador $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (2×10^{-4} M) e observaram um deslocamento hipsocrômico (para menores comprimentos de onda). Os autores sugeriram que a espécie monometilada $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMeCl}$ estaria sendo formada. O deslocamento se deve à

substituição do cloro pela metila, um grupo doador de elétrons mais efetivo do que o cloro. Esta substituição diminui a carga positiva sobre o metal e desloca a banda para maiores energias. Quando o $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrMe}_2$ é analisado, um deslocamento ainda maior pode ser observado, devido à presença de uma segunda metila no catalisador. Para a razão $\text{Al/Zr} > 30$, um deslocamento batocrômico (para maiores comprimentos de onda) é observado no espectro do catalisador $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$. Após alquilar o metaloceno, o MAO ainda tem a função de abstrair o segundo cloro e gerar a espécie catiônica ativa para polimerização.⁸⁰⁻⁸² No caso do sistema contendo POSS3, o cloro do catalisador seria abstraído pela reação com C-OH, ocorrendo o desaparecimento da banda localizada em 335 nm. Entretanto, o POSS3 não pode alquilar o catalisador e portanto, não ocorre a formação de uma espécie monometilada catiônica que desloca-se para maiores comprimentos de onda.

Coevoet *et al.*⁸⁰⁻⁸² observaram um deslocamento hipsocrômico para o sistema $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (razão $\text{MAO/Zr} = 200$) após a adição de Bu_2O . A complexação do zirconoceno com o éter provoca o deslocamento de 450 nm para 434 nm quando uma razão $\text{Bu}_2\text{O/Zr} = 150$ é adicionada. Teores maiores de éter dibutílico conduzem a um decréscimo na intensidade da banda, provavelmente devido à degradação do metaloceno. Da mesma forma, as interações entre Cp_2ZrCl_2 e POSS3 podem resultar no ombro observado em 315 nm e posteriormente, no desaparecimento desta espécie.

Os orbitais moleculares de menor energia das bandas LMCT são constituídos predominantemente pelos ligantes, sendo que a contribuição de cada ligante na formação destes orbitais pode ser diferente. Assim, cada uma das bandas do catalisador Cp_2ZrCl_2 pode apresentar um comportamento diferente quando o silsesquioxano é adicionado. A banda de menor energia em 335 nm parece ser mais sensível à adição do silsesquioxano e poderia ter uma contribuição maior dos ligantes cloro, enquanto a banda de maior energia em 290 nm poderia apresentar uma contribuição maior dos ligantes ciclopentadienila. Wang *et al.*⁷⁷, observaram por cálculos computacionais, que em ambas as absorções, o ligante Cp doa maior densidade eletrônica para o metal do que o cloro. Entretanto, enquanto o Cl^- é um doador- σ e $-\pi$, o Cp^- é também um receptor- π e $-\delta^\dagger$, capaz de receber em seus orbitais vazios parte da densidade eletrônica do metal.⁸³ Esta retrodoação, ou efeito sinérgico, aumenta a interação entre Zr-Cp e enfraquece a ligação Zr-Cl. O efeito de um ligante receptor de elétrons é o aumento na diferença de energia entre os orbitais de

[†] Orbitais com simetria δ apresentam 2 planos nodais e podem interagir com outros orbitais de mesma simetria através das quatro regiões de densidade eletrônica. Nos metais de transição, os orbitais com simetria- δ são d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$.

fronteira HOMO e LUMO, o que corresponde a uma diminuição do comprimento de onda no UV-Vis.

A banda localizada em 290 nm não apresenta deslocamentos significativos com a adição dos silsesquioxanos (vide Figuras 9 e 10). Além das transições eletrônicas do catalisador, transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos fenóxi também ocorrem nesta região. A variação da absorbância desta banda para os sistemas contendo POSS1 e POSS3 foi analisada pelas curvas de titulação fotométrica. Para comparação, o efeito da diluição da solução catalítica na absorbância foi corrigido multiplicando-se esta por $(V + v)/V$, onde V é o volume inicial e v é o volume da solução de POSS adicionado.⁸⁴ A Figura 11 mostra as curvas de titulação fotométrica obtidas para os sistemas contendo POSS1 e POSS3:

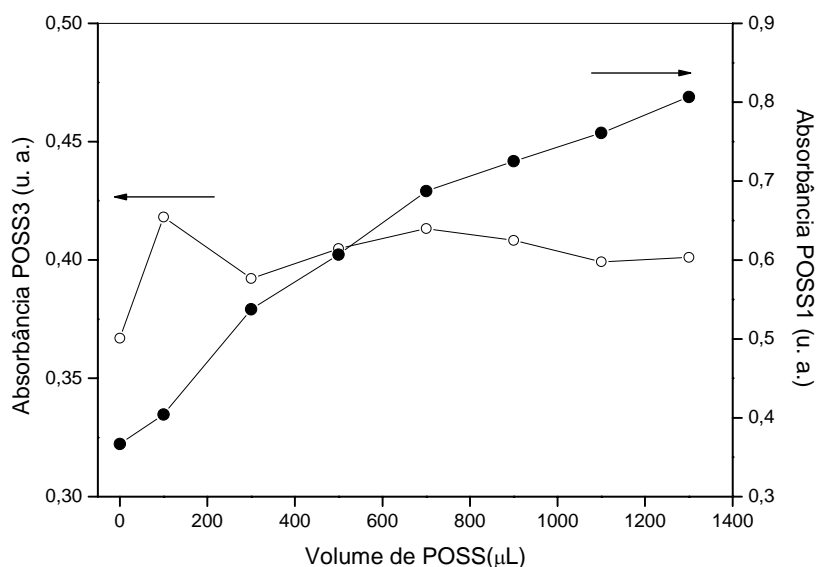


Figura 11: Curvas de titulação fotométrica para alíquotas de POSS1 e POSS3 adicionadas às soluções do precursor catalítico. Absorbância para a banda em 290 nm.

Na Figura 11, observa-se que a absorbância da banda em 290 nm mantém-se aproximadamente constante com a adição de alíquotas da solução do POSS3. As transferências de carga costumam ser muito mais intensas do que as transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. A absorvidade molar do POSS3 é muito pequena quando comparada àquela do metaloceno e o aumento na intensidade da banda em 290 nm é discreto. No caso do POSS1, a sua absorvidade molar é comparável àquela do metaloceno e um aumento contínuo da absorbância na faixa de concentração indicada pode ser observado. Além dos

grupos fenóxi, o POSS1 possui grupos N-(*p*-toluolil)uretano, que contribuem para o aumento da intensidade da banda em 290 nm.

Os espectros de RMN ^1H em solução e RMN ^{13}C no estado sólido mostram que a densidade eletrônica sobre os anéis Cp é modificada pelas interações entre o catalisador e o silsesquioxano na amostras Zr:POSS3 (1:1). A Figura 12 mostra os espectros de RMN ^1H para a região aromática:



Figura 12: Espectros de RMN ^1H em solução para (a) POSS3, (b) Cp_2ZrCl_2 e (c) Zr:POSS3 (1:1) na região de prótons aromáticos.

O espectro (Fig. 12a) mostra apenas dois picos largos em 6,86 e 7,17 ppm. O primeiro pico corresponde aos prótons em posição *orto* e *para* do grupo fenóxi, enquanto o segundo pico corresponde aos prótons em posição *meta*. O único pico observado em 6,49 ppm no espectro (Fig. 12b) corresponde aos cinco prótons do anel Cp do catalisador metalocênico. A amostra Zr:POSS3 (1:1) (Fig. 12c) mostra os picos correspondentes aos prótons dos grupos fenóxi em 6,82 e 7,15 ppm, e picos correspondentes aos prótons do anel Cp em 6,47 e 6,29 ppm. Este último pico é observado somente após a adição do

POSS3, indicando que as interações entre o catalisador e o silsesquioxano resultam na perda de equivalência dos prótons do anel Cp. Vários picos de menor intensidade podem também ser observados nesta região. Os sinais correspondentes aos grupos fenóxi mostram que as interações com o catalisador resultam em sinais mais blindados.

O espectro de RMN ^{13}C da amostra Zr:POSS3 (1:1) no estado sólido está mostrado na Figura 13:

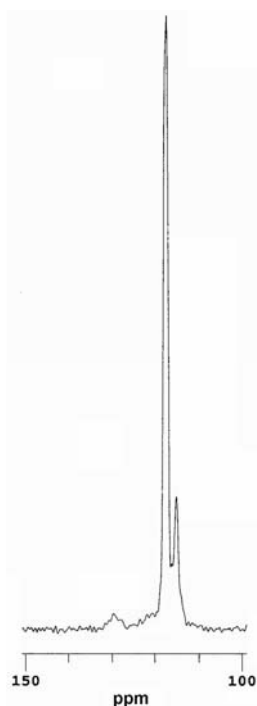
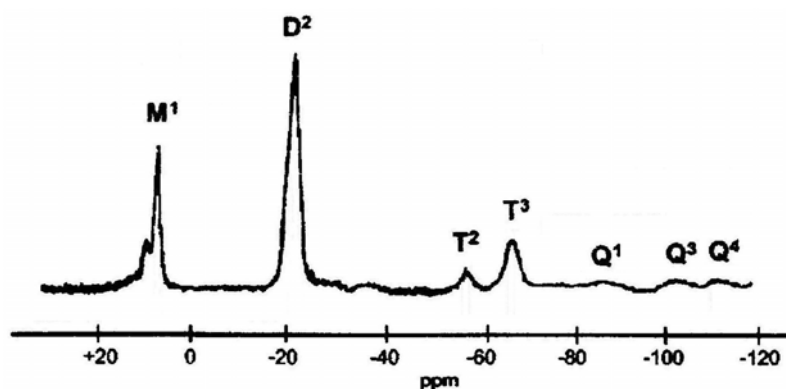


Figura 13: Espectro RMN ^{13}C de Zr:POSS3 (1:1) no estado sólido.

Não foi possível realizar a análise de RMN ^{13}C no estado sólido para o catalisador Cp_2ZrCl_2 , mas o espectro deste catalisador em solução mostrou apenas um pico em 116,24 ppm. Para o composto Zr:POSS3 (1:1) da Figura 13, dois picos localizados em 115,4 e 117,7 ppm foram observados. Este resultado está de acordo com o espectro de RMN ^1H , onde dois picos intensos mostram que os prótons do anel Cp não são equivalentes após a adição do silsesquioxano. Da mesma forma, os átomos de carbono do anel Cp estão inseridos em ambientes químicos diferentes e não são equivalentes.

As amostras foram caracterizadas também por RMN ^{29}Si no estado sólido. É importante que seja compreendida a nomenclatura utilizada para os átomos de silício antes da análise dos espectros. O Esquema XXVII, adaptado da referência 85, mostra o intervalo de deslocamento químico onde os átomos de silício podem ser encontrados no espectro de RMN ^{29}Si .



Esquema XXVII

Os átomos de silício do tipo M, D, T e Q estão ligados a um, dois, três e quatro átomos de oxigênio, respectivamente. O índice sobrescrito corresponde ao teor de condensação do átomo de silício, ou seja, ao número de -OSi ligados ao átomo de silício sob estudo. A Tabela 9 mostra um exemplo genérico para a nomenclatura atribuída aos átomos de silício sublinhados:

Tabela 9: Exemplo de compostos de silício conforme a nomenclatura usual.

Nomenclatura	Exemplo
M ¹	(SiO-) <u>Si</u> R ₃
D ¹	(SiO-) <u>Si</u> (OH)R ₂
D ²	(SiO-) ₂ <u>Si</u> R ₂
T ¹	(SiO-) <u>Si</u> (OH) ₂ R
T ²	(SiO-) ₂ <u>Si</u> (OH)R
T ³	(SiO-) ₃ <u>Si</u> R
Q ¹	(SiO-) <u>Si</u> (OH) ₃
Q ²	(SiO-) ₂ <u>Si</u> (OH) ₂
Q ³	(SiO-) ₃ <u>Si</u> (OH)
Q ⁴	(SiO-) ₄ <u>Si</u>

Os espectros de RMN ^{29}Si do POSS3 e do Zr:POSS3 (1:1) estão mostrados na Figura 14:

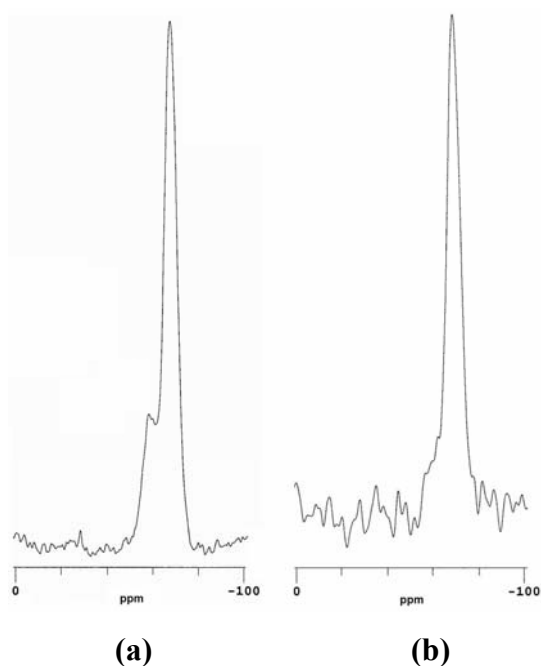


Figura 14: Espectros de RMN ^{29}Si no estado sólido para (a) POSS3 e (b) Zr:POSS3 (1:1).

O espectro do POSS3 apresenta um pico intenso em -67,2 ppm e dois picos de menor intensidade em -57,8 e -59,4 ppm. O pico mais intenso corresponde aos átomos de silício do tipo T^3 , resultantes da condensação completa do trialcóxissilano utilizado na síntese do silsesquioxano. Por outro lado, os picos de menor intensidade podem ser atribuídos aos átomos de silício T^2 , onde um grupo Si-OH não condensado está presente na estrutura $\text{T}9(\text{OH})$ do silsesquioxano, ou a uma pequena fração de átomos de silício T^3 com estrutura tensionada ($\text{T}6$) gerada durante a síntese do silsesquioxano. Ambas as estruturas podem ser observadas entre -50 e -60 ppm.⁴⁹ Após a adição do catalisador Cp_2ZrCl_2 , observa-se que os picos de menor intensidade aparecem como ombros do pico intenso localizado em -67,6 ppm. Isto significa que os átomos de silício estão sendo perturbados pelo catalisador.

A estabilidade térmica da amostra Zr:POSS3 (1:1) foi estudada por FT-IR-IES. Os espectros de emissão obtidos entre 100 e 1000°C com intervalos de 50°C estão mostrados na Figura 15:

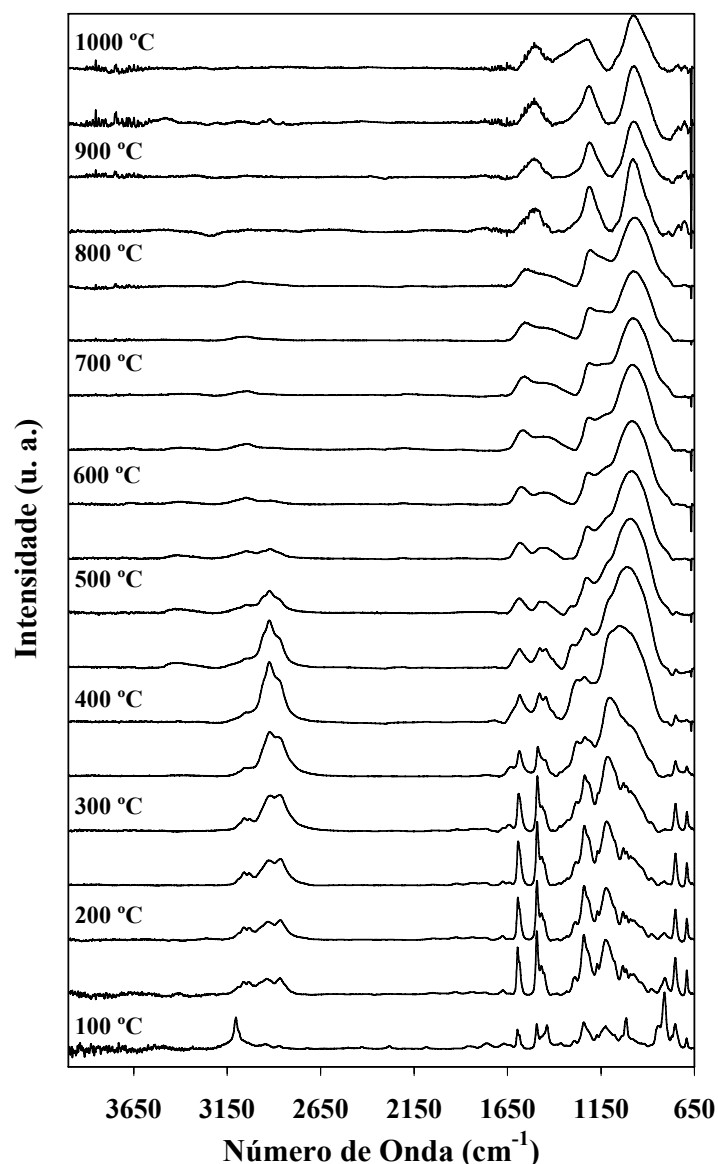


Figura 15: Espectros de emissão para Zr:POSS3 (1:1).

Os espectros de emissão do composto contendo Cp_2ZrCl_2 e POSS3 mostram bandas localizadas em 3103, 1438, 1364, 1125, 1014, 844 e 810 cm^{-1} , que são atribuídas aos modos vibracionais dos anéis Cp do catalisador metallocênico. Estas bandas não são observadas para temperaturas acima de 100°C, o que sugere a perda destes anéis com o aumento da temperatura.

O aquecimento resulta também na decomposição dos grupos orgânicos do POSS3. As bandas características destes grupos não são mais observadas acima de 350°C. Contudo, modos de estiramento CH e CC de grupos heteroaromáticos podem ser observados mesmo a altas temperaturas em 3050 e 1650-1400 cm^{-1} , respectivamente. A adição do catalisador

Cp_2ZrCl_2 ao POSS3 resulta em um caminho de decomposição diferente daquele observado para o POSS3. Os modos de vibração dos segmentos Si-CH₃ e Si-H não foram detectados em Zr:POSS3 (1:1) durante a decomposição da amostra.

Amostras de Cp_2ZrCl_2 , POSS3 e Zr:POSS3 (1:1) foram submetidas à análise termogravimétrica. As curvas de análise termogravimétrica diferencial (DTGA) estão mostradas na Figura 16:

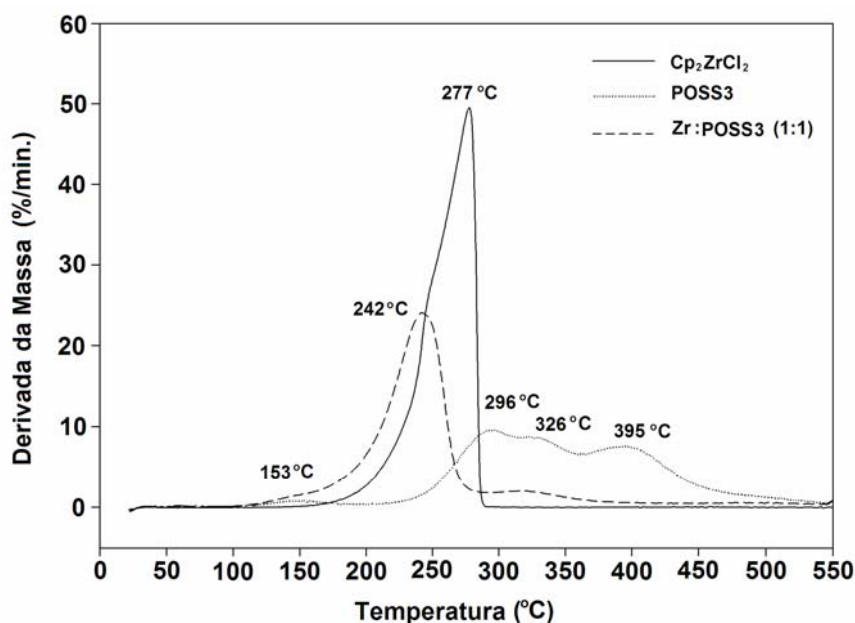


Figura 16: Curvas de análise termogravimétrica diferencial.

A Figura 16 mostra que a decomposição térmica do POSS3 ocorre principalmente entre 250 e 500°C, o que corresponde à degradação dos grupos orgânicos R. O pico de pequena intensidade em 153°C pode ser atribuído à perda de água ou de pequenas moléculas voláteis que tenham sido geradas durante a decomposição. Por outro lado, a degradação do catalisador Cp_2ZrCl_2 tem início em aproximadamente 175°C e atinge um máximo em 277°C. Deve ser mencionado que o resíduo determinado na curva de TG do catalisador Cp_2ZrCl_2 é de apenas 2,3%, o que indica que mesmo o átomo de zircônio, que corresponde a aproximadamente 30% da massa do catalisador, é perdido durante o aquecimento. Para o POSS3, o resíduo é de 11,5%, aproximadamente a fração inorgânica do silsesquioxano.

A curva de decomposição do Zr:POSS3 (1:1) é muito parecida com aquela do Cp_2ZrCl_2 . A semelhança entre os perfis de degradação é esperada, já que aproximadamente $\frac{3}{4}$ da massa de Zr:POSS (1:1) correspondem ao catalisador. Mesmo assim, é possível observar que a decomposição desta amostra inicia em aproximadamente 120°C, ou seja,

antes da decomposição do catalisador puro. A decomposição atinge um máximo em 242°C. Este resultado indica que a adição de pequenas quantidades do POSS3 ao catalisador Cp_2ZrCl_2 resulta na formação de um composto menos estável termicamente.

O resíduo determinado na curva de TG da amostra Zr:POSS3 (1:1) é 16, 1%. Este valor, maior do que aquele observado para o POSS3, indica que uma fração dos átomos de zircônio pode ter perdido os grupos Cp e permanecido na amostra, enquanto o restante do catalisador foi removido por inteiro durante o aquecimento. Deve-se lembrar que não é mais observada a banda de estiramento CH dos anéis Cp acima de 150°C. A perda de água ou pequenas moléculas do POSS3 pode ter induzido a perda do catalisador Cp_2ZrCl_2 na mistura Zr:POSS3 (1:1). A decomposição da mistura em temperaturas inferiores às do catalisador puro pode limitar o seu uso em reações de polimerização.

A região de estiramento OH dos espectros de FT-IR-IES foi submetida à deconvolução com o objetivo de verificar a influência da adição de Cp_2ZrCl_2 no POSS3. A Figura 17 mostra os espectros de emissão de Zr:POSS3 (1:1) em duas temperaturas diferentes. O espectro de emissão do POSS3 em uma destas temperaturas foi adicionado para efeito de comparação:

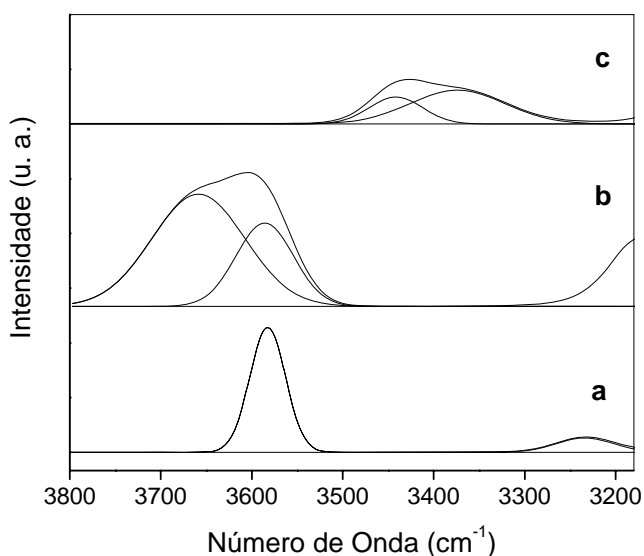


Figura 17: Espectros de emissão deconvoluídos na região de estiramento OH, (a) POSS3 a 150°C, (b) Zr:POSS3 (1:1) a 150°C e (c) Zr:POSS3 (1:1) a 500°C.

O espectro de emissão da amostra Zr:POSS3 (1:1) obtido a 150°C apresenta uma banda de estiramento OH mais larga do que o espectro de emissão do POSS3. Esta banda pode ser deconvoluída em dois componentes localizados em 3660 e 3585 cm^{-1} , sendo que

o último componente foi observado também no espectro de emissão do POSS3 obtido a 150°C. O componente localizado em 3660 cm^{-1} poderia ser atribuído ao estiramento OH de segmentos Zr-OH gerados durante o aquecimento da amostra. O espectro de emissão de Zr:POSS3 (1:1) obtido a 500°C mostra um deslocamento dos componentes para menor número de onda, 3440 e 3368 cm^{-1} , devido provavelmente às ligações de hidrogênio. Trunschke *et al.*⁸⁶ analisaram amostras de ZrO_2 por FT-IR após o tratamento com fluxo de H_2 por 1 h a 600°C, seguido por evacuação de 1 h a 600°C. Os autores atribuíram os modos de estiramento OH observados entre 3800 e 3600 cm^{-1} aos segmentos Zr-OH que haviam permanecido na superfície das fases cristalinas de ZrO_2 após o pré-tratamento a alta temperatura. Além disso, a banda larga em aproximadamente 3400 cm^{-1} foi atribuída aos estiramentos OH dos segmentos Zr-OH envolvidos em ligações de hidrogênio.⁸⁶

A região de estiramentos assimétricos SiO(Si) também foi analisada por FT-IR-IES e submetida à deconvolução. A Figura 18 mostra os espectros obtidos a 500 e 1000°C para Zr:POSS3 (1:1). Para efeito de comparação, o espectro do POSS3 obtido a 500°C também foi adicionado:

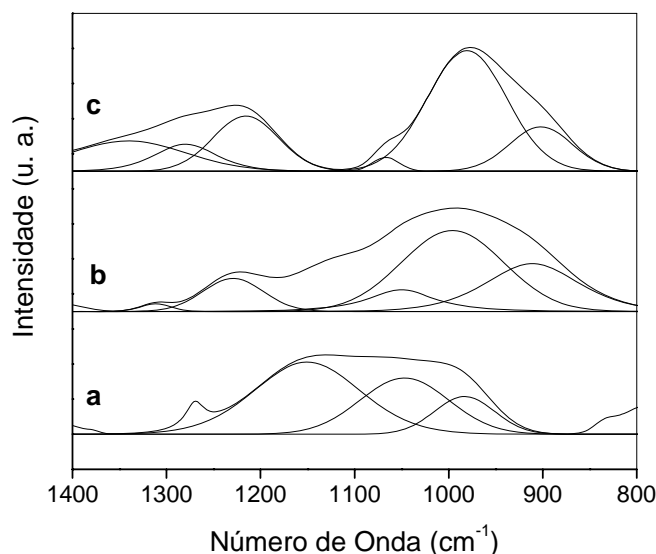


Figura 18: . Espectros de emissão deconvoluídos na região de estiramento assimétrico SiO(Si), (a) POSS3 a 500°C, (b) Zr:POSS3 a 500°C e (c) Zr:POSS3 a 1000°C.

Para o espectro de emissão de Zr:POSS3 (1:1) obtido a 500°C, a região de estiramentos assimétricos SiO(Si) é mais ampla do que aquela observada no espectro de emissão do POSS3 na mesma temperatura. Além disso, a deconvolução dos espectros obtidos a 500 e 1000°C exibe componentes mais intensos próximo a 1000 cm^{-1} , ao

contrário dos espectros obtidos para o POSS3. O espectro obtido em 500°C (Fig. 18b) apresenta cinco componentes (1311, 1229, 1050, 996 e 911 cm^{-1}), enquanto o espectro obtido a 1000°C (Fig. 18c) apresenta seis componentes (1340, 1280, 1216, 1067, 980 e 902 cm^{-1}).

É possível que segmentos Si-O-Zr tenham sido gerados pela reação dos átomos de zircônio com a estrutura inorgânica do POSS3 durante o aquecimento da amostra Zr:POSS3 (1:1). Os modos de estiramento SiO de segmentos Si-O-Zr são esperados na mesma região dos estiramentos SiO de segmentos Si-O-Si, sendo algumas vezes impossível distingui-los. Barraclough *et al.*⁸⁷ reportaram que sistemas contendo Si-O-M (M = Ti, Zr, Hf, Al, Nb, Ta) exibem 2 bandas características: uma banda intensa em aproximadamente 900 cm^{-1} , atribuída a estiramento SiO, e outra fraca entre 600 e 500 cm^{-1} , atribuída a estiramento MO. Infelizmente, devido às limitações experimentais, os espectros de emissão não foram obtidos abaixo de 650 cm^{-1} , de modo que não foi possível observar o estiramento ZrO. Os componentes observados nos espectros de emissão abaixo de 1000 cm^{-1} podem estar relacionados aos modos de vibração SiO tanto de Si-O-Zr quanto de Si-OH.

5.1.4 Interações entre o silsesquioxano e a sílica comercial

Evidências de que o POSS3 está fixado sobre a superfície da sílica CS-2133 ativada a 450°C foram obtidas por espectroscopia de ultravioleta-visível. A absorvância da banda localizada em 284 nm, atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos fenóxi, foi medida para as soluções resultantes da filtração e da lavagem do sistema contendo 10,0% POSS3/SiO₂.⁸⁸ A partir de uma curva de calibração (R = 0,9989), foi determinado que aproximadamente 80% do POSS3 inicialmente adicionado ficou imobilizado sobre a sílica após as lavagens.

Outra evidência da fixação do POSS3 sobre a sílica CS-2133 foi obtida por XPS a partir do teor de Si (2p) (102,8 eV). Este teor foi determinado em função do teor inicial POSS3/SiO₂. As sílicas foram modificadas com 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 e 25,0% POSS3/SiO₂ e posteriormente, lavadas com tolueno. A Figura 19 mostra a relação entre o teor adicionado inicialmente e a percentagem Si (2p) por XPS:

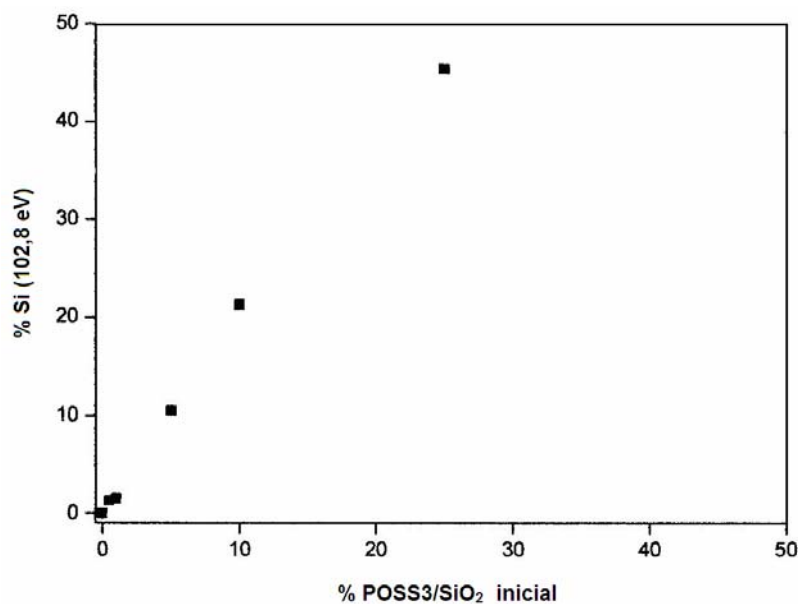


Figura 19: Pico de Si (2p) em 102,8 eV como função do teor inicial de POSS3/SiO₂.

Na Figura 19, pode ser observado um aumento linear da porcentagem de Si (2p) à medida que o teor inicial de POSS3 aumenta. Isto significa que mesmo adicionando 25,0% POSS3/SiO₂, a sílica ainda não atingiu o nível de saturação para o POSS3. Embora o XPS tenha sido uma ferramenta importante na elucidação de muitas questões envolvendo as interações do POSS com o metaloceno, não foi possível verificar a natureza das interações entre o silsesquioxano e a sílica.

A técnica de RMN ²⁹Si no estado sólido foi empregada para verificar o efeito da adição do POSS3 à sílica Grace 948 ativada a 450°C. A Figura 20 mostra os espectros de sílica ativada e sílica modificada com 10% POSS3:

O espectro da sílica ativada (Fig. 20a) mostra três sinais em -92,6, -101,7 e -111,6 ppm, correspondentes aos átomos de silício do tipo Q², Q³ e Q⁴, respectivamente. A sílica ativada a 450°C apresenta grupos silanóis isolados (Q³) na superfície e uma quantidade pequena de silanóis geminais (Q²). A espécie Q⁴ aparece como um ombro no espectro da sílica ativada, já que apenas a superfície da amostra está sendo analisada.

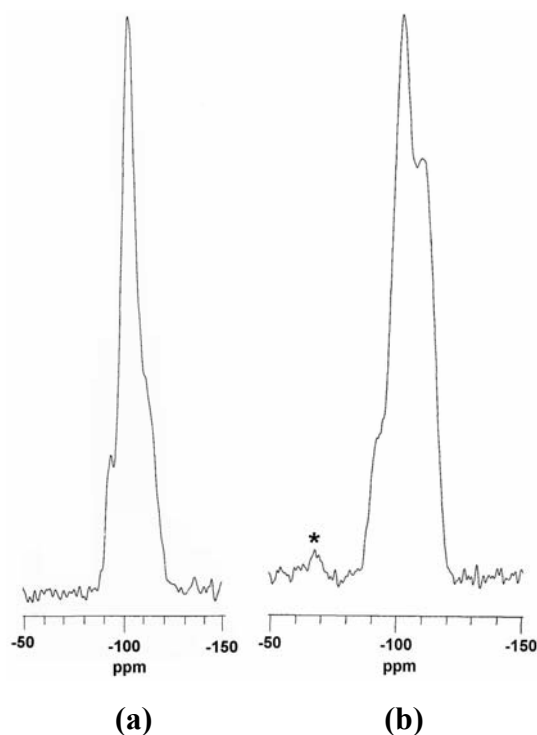
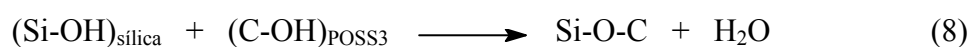
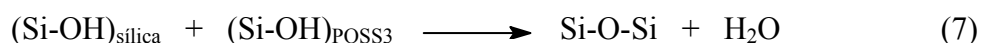


Figura 20: Espectros de RMN ^{29}Si no estado sólido para (a) sílica ativada a 450°C e (b) 10% POSS3/SiO₂.

A adição do POSS3 resulta em uma perturbação do pico de silanóis vicinais no espectro (Fig. 20b). Entretanto, a diferença mais significativa pode ser observada na intensidade relativa dos picos Q^3 e Q^4 . A razão de intensidades Q^3/Q^4 diminui após a adição do POSS3, indicando que uma parte dos silanóis isolados da sílica foi consumida pelo POSS3, gerando espécies Q^4 . As espécies Q^2 , Q^3 e Q^4 podem ser observadas em -91,3, -100,7 e -108,5 ppm. Estes valores são mais desblindados do que aqueles observados para a sílica ativada (Fig. 20a). O pico correspondente aos átomos de silício T^3 do POSS3 é pouco intenso e está representado por (*) em -67,3 ppm no espectro (Fig. 20b).

Como observado na Figura 20, o POSS3 se fixa sobre os grupos silanóis da sílica. O grupo Si-OH da estrutura T9(OH) e os grupos C-OH da estrutura orgânica podem reagir com os silanóis presentes na superfície da sílica, de acordo com as Equações 7 e 8:



Os modos vibracionais Si-O-C aparecem na mesma região do IR que os modos vibracionais Si-O-Si, não sendo possível verificar a formação destas espécies.

O POSS3 possui átomos de nitrogênio de aminas terciárias e átomos de oxigênio do grupo fenóxi que podem envolver-se em ligações de hidrogênio com os silanóis da superfície da sílica. Para verificar este efeito das ligações de hidrogênio, sílicas ativadas a 110 e 450°C foram tratadas com POSS3 e submetidas à análise termogravimétrica. A Figura 21 mostra as curvas de TG obtidas para as sílicas modificadas:

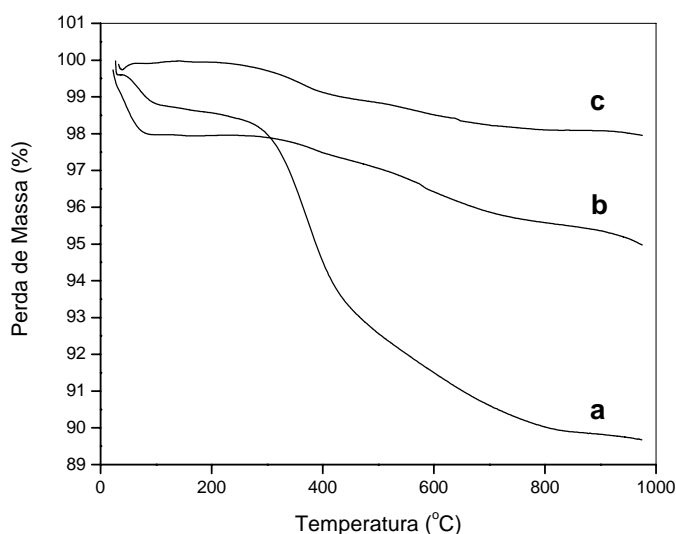


Figura 21: Curvas de TG obtidas para os sistemas contendo (a) 10,0% POSS3/SiO₂ - 110°C, (b) 0,5% POSS3/SiO₂ - 110°C e (c) 0,5% POSS3/SiO₂ - 450°C.

As curvas de TG mostram que, para o sistema contendo 0,5% POSS3/SiO₂ e cuja sílica foi ativada a 450°C (Fig. 21b), não há perda significativa de massa até aproximadamente 300°C. Entre 300 e 400°C pode ser observada uma perda de massa devido à decomposição do grupo orgânico do POSS3 impregnado na sílica. Para temperaturas acima de 400°C, a perda de massa é contínua.

Para o sistema contendo 0,5% POSS3/SiO₂ e cuja sílica foi ativada a 110°C (Fig. 21c), observa-se uma perda considerável de massa até 80°C. Uma sílica completamente hidratada apresenta em média 4,9 OH/nm² e uma sílica ativada a 450°C, 1,2-1,5 OH/nm².⁸⁹ Estes dados sugerem que os silanóis estão muito mais próximos uns dos outros em uma sílica ativada a 110°C do que naquela ativada a 450°C. Assim, a possibilidade de interação por ligações de hidrogênio é muito maior a 110°C. Com o aumento da temperatura, os silanóis reagem entre si e são removidos sob a forma de água, deixando sobre a superfície

grupos siloxanos e silanóis isolados. Entre 80 e 300°C, observa-se um patamar na perda de massa. O silsesquioxano impregnado sobre a superfície pode estar impedindo a remoção de água devido às ligações de hidrogênio entre os heteroátomos do POSS3 e os grupos silanóis da sílica. A perda de massa ocorre novamente após 300°C, quando se inicia a decomposição dos grupos orgânicos do POSS3.

A curva de TG (Fig. 21a) mostra que a adição de uma grande quantidade do POSS3 sobre a sílica ativada a 110°C (10% POSS3/SiO₂) resulta em uma menor estabilidade do sistema. Inicialmente, é possível observar uma pequena perda de massa até 80°C, devido à remoção dos grupos silanóis vicinais presentes em grande quantidade na sílica ativada a 110°C. Porém a grande quantidade de POSS3 encobre a superfície da sílica e evita a perda de massa até aproximadamente 280°C. Após esta temperatura, ocorre uma perda intensa de massa, correspondente à decomposição dos grupos orgânicos do POSS3. Com relação às curvas de TG (Fig. 21b) e (Fig. 21c), a curva (Fig. 21a) mostra que a decomposição dos grupos orgânicos inicia antes, aproximadamente 20°C. Isto sugere que as ligações de hidrogênio entre o POSS3 e a sílica induzem à decomposição do sistema mais rapidamente.

Espectroscopia de infravermelho também foi utilizada para verificar as interações do POSS3 com a sílica. A Figura 22 mostra os espectros de DRIFTS da sílica ativada a 450°C, da sílica modificada com POSS3 e do catalisador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ suportado sobre a sílica modificada:

No espectro da sílica ativada (Fig. 22a), pode ser observada uma banda estreita e intensa em 3744 cm⁻¹, correspondente ao modo de estiramento OH de silanóis não envolvidos em ligações de hidrogênio (isolados). O espectro apresenta também uma banda larga centrada em 3410 cm⁻¹, correspondente aos modos de estiramento OH de silanóis vicinais interagindo por ligações de hidrogênio. A porosidade da sílica CS-2133 faz com que o espectro apresente a banda larga mesmo após a ativação a 450°C por 16 h.

Vansant *et al.*⁹⁰ atribuíram uma banda localizada em 3650 cm⁻¹ aos modos de estiramento de silanóis intraglobulares, ou seja, silanóis internos à estrutura da sílica. Por outro lado, Morrow⁸⁹ atribuiu uma banda também localizada em 3650 cm⁻¹ aos modos de estiramento OH de silanóis perturbados pelo contato entre as partículas. Ambos os autores concordam que estes grupos silanóis são inacessíveis a reações com água e outros reagentes. No espectro da sílica ativada (Fig. 22a), esta banda pode ser observada em 3680 cm⁻¹.

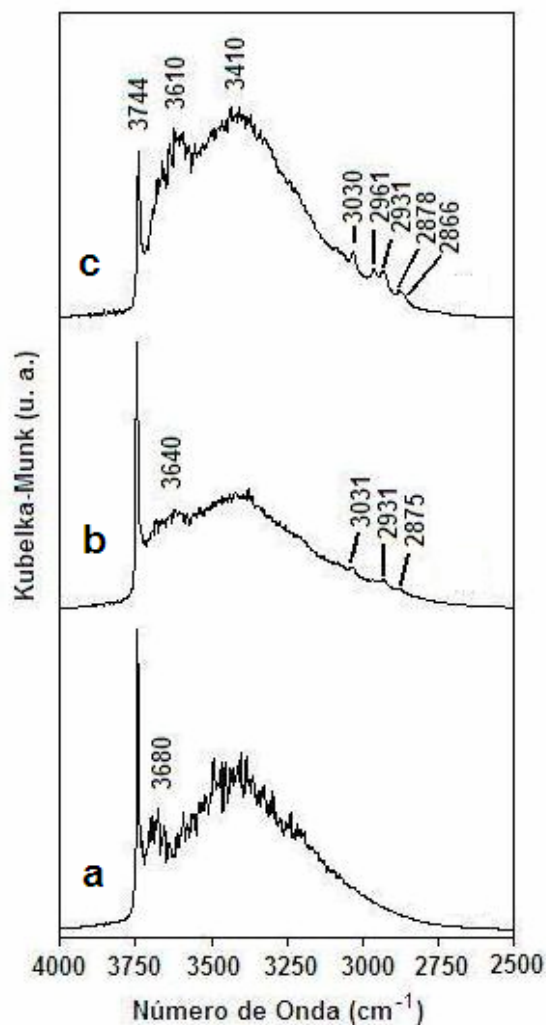


Figura 22: Espectros de DRIFTS para (a) sílica CS-2133 ativada a 450°C, (b) 0,5% POSS3/SiO₂ e (c) 0,5% Zr/POSS3/SiO₂.

Os grupos silanóis isolados da superfície da sílica são sítios em potencial para a imobilização dos silsesquioxanos. A redução no teor de silanóis isolados após a adição do POSS3 e do catalisador pode ser avaliada nos espectros de DRIFTS. Para corrigir eventuais desvios resultantes da variação dos pontos de medida, a razão entre as áreas das bandas de silanóis isolados (3744 cm⁻¹) e harmônicos da sílica (1870 cm⁻¹) foi determinada para os três espectros.⁹¹ Para a sílica modificada com 0,5% POSS3/SiO₂ (Fig. 22b), não foi observada uma redução significativa na razão de áreas destas bandas, indicando que não houve um consumo dos silanóis isolados com relação à sílica ativada. Entretanto, para a sílica funcionalizada com 40,0% POSS3/SiO₂ (espectro não mostrado) a banda de silanóis isolados está ausente. Além disso, foi observado um alargamento na banda de estiramento OH de silanóis envolvidos em ligações de hidrogênio para este teor. Duchateau⁶ relatou

que em silsesquioxanos não condensados, os trisilanóis são mais ácidos do que disilanóis e estes, são mais ácidos que os silanóis isolados. A acidez de Brønsted, embora fraca, permite que os trisilanóis sejam mais reativos e estabilizem-se por ligações de hidrogênio. Os grupos funcionais presentes nos silsesquioxanos não condensados são similares àqueles encontrados na superfície da sílica: silanóis isolados, geminais, vicinais e grupos siloxanos. Entretanto, o silsesquioxano em estudo é condensado e o teor de silanóis em sua estrutura é muito pequeno. Assim, o POSS3 fixa-se à superfície através de reações dos grupos C-OH com os silanóis da sílica, ou por ligações de hidrogênio entre os heteroátomos e os silanóis. Alguns pesquisadores observaram também interações entre silanóis e grupos contendo densidade π , como aquela apresentada por anéis Cp e pelo anisol.^{62,92} Possivelmente, a quantidade de POSS3 sobre a superfície da sílica modificada com apenas 0,5% POSS3/SiO₂ é muito pequena e por este motivo não foi observada uma redução significativa no teor de silanóis isolados. A intensidade dos modos de estiramento CH aromático (3031 cm⁻¹) e alifático (2931 e 2875 cm⁻¹) do POSS3 impregnado sobre a sílica (Fig. 22b) também é pequena.

Aerosil® é uma sílica pirogênica preparada pela hidrólise do SiCl₄ à alta temperatura. Esta sílica não é porosa e apresenta uma densidade muito baixa, podendo ser compactada na forma de pastilhas transparentes. Suas propriedades espectrais são semelhantes àquelas das sílicas precipitadas ou géis, embora apenas estas últimas apresentem micro- e mesoporos. Os poros e os grânulos encontrados nas sílicas precipitadas e géis dificultam a obtenção de pastilhas transparentes, não permitindo sua análise por absorvância ou transmitância, mas somente por técnicas de reflectância, tais como DRIFTS e ATR, ou fotoacústica.⁸⁹ DRIFTS é uma ferramenta útil para analisar os grupos funcionais presentes na superfície, mas não permite a análise do seio da sílica. Considerando-se que as sílicas CS-2133 e Aerosil® são espectralmente equivalentes, a Figura 23 mostra os espectros de uma pastilha de sílica Aerosil® submetida ao mesmo tratamento térmico e procedimentos da sílica CS-2133:

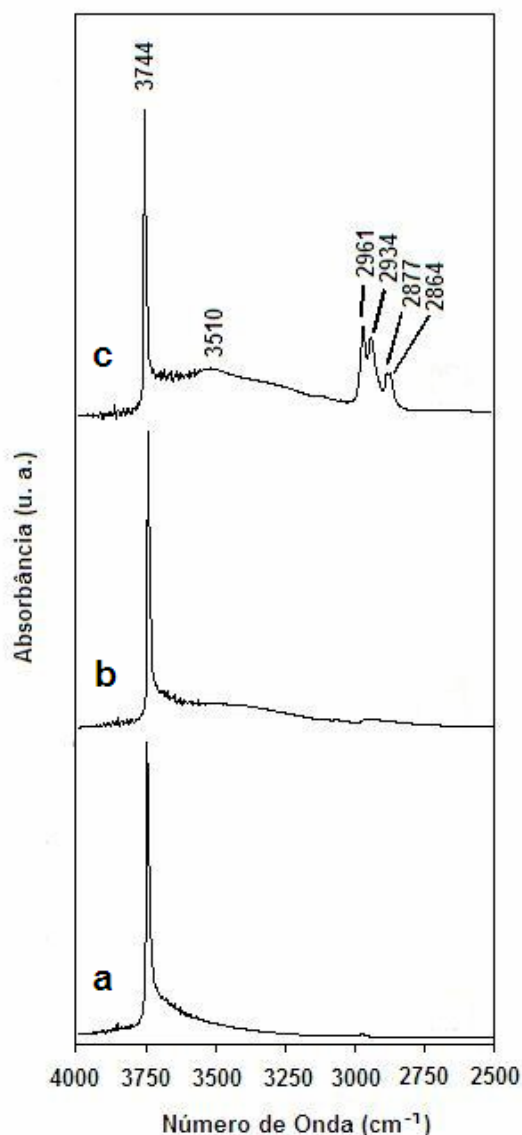


Figura 23: Espectros FT-IR no modo de absorvância para (a) sílica Aerosil® ativada a 450°C, (b) 0,5% POSS3/SiO₂ e (c) 0,5% Zr/POSS3/SiO₂.

Para a sílica Aerosil® ativada a 450°C (Fig. 23a), apenas a banda de estiramento OH dos silanóis isolados em 3744 cm⁻¹ é observada, com um pequeno alargamento em sua base. Alguns pesquisadores sugerem que a banda intensa localizada em 3744 cm⁻¹ engloba, além dos silanóis isolados, também os silanóis geminais.⁸⁹ Uma pastilha muito fina desta sílica ativada não apresenta a banda larga atribuída aos modos de estiramento OH de silanóis envolvidos em ligações de hidrogênio. A banda atribuída por Morrow⁸⁹ e Vansant *et al.*⁹⁰ aos grupos silanóis inacessíveis, em 3650 cm⁻¹, está ausente na sílica Aerosil® ativada. Isto sugere que a banda corresponde realmente aos grupos silanóis intraglobulares, já que esta sílica não é porosa.

O espectro (Fig. 23b) parece confirmar o comportamento descrito para a sílica CS-2133 modificada com 0,5% POSS3/SiO₂ (Fig. 22b) No modo de absorbância, o feixe atravessa a amostra e analisa não apenas a superfície, mas também o seio da sílica. A razão entre as áreas das bandas de silanóis isolados e harmônicos não sofreu redução com relação ao espectro da sílica Aerosil® ativada (Fig. 23a), mas é possível observar o aparecimento da banda de interações dos silanóis com o POSS3, centrada em 3510 cm⁻¹. Esta banda apresenta-se deslocada para um número de onda maior (~100 cm⁻¹) com relação à banda mostrada no espectro (Fig. 22b).

A sílica Grace 948 foi submetida ao processo de ativação a 450°C e tratada com 0,5 e 10,0% POSS3/SiO₂. As amostras foram caracterizadas por DRIFTS na região de estiramento assimétrico SiO(Si) e os espectros estão mostrados na Figura 24:

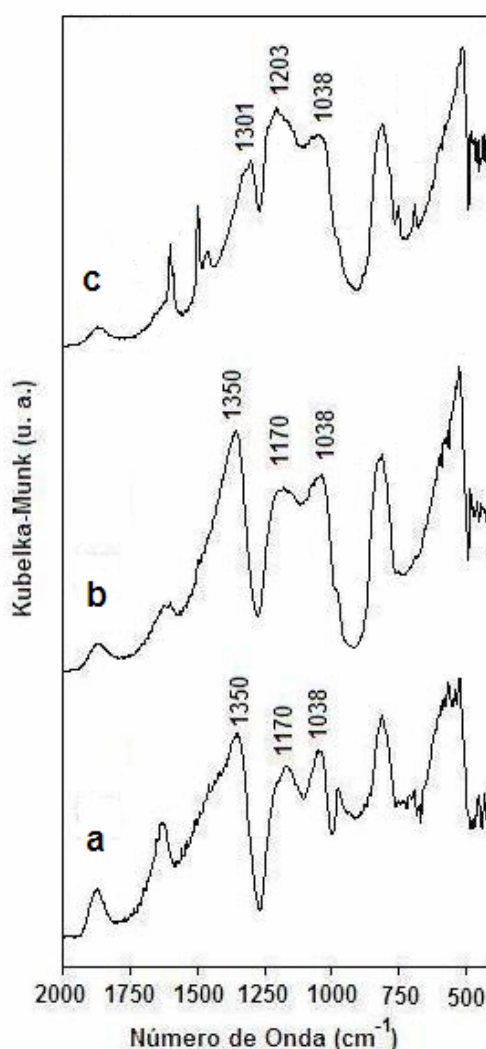


Figura 24: Espectros de DRIFTS para (a) sílica Grace 948 ativada a 450°C, (b) 0,5% POSS3/SiO₂ e (c) 10,0% POSS3/SiO₂.

A funcionalização da sílica com apenas 0,5% POSS3/SiO₂ resultou no recobrimento da banda correspondente ao modo de estiramento SiO(H) em 978 cm⁻¹, de modo que apenas um ombro pode ser observado nesta região. Fidalgo e Ilharco⁹³ observaram o recobrimento de uma banda de estiramento SiO(H), localizada em aproximadamente 950 cm⁻¹, pelo politetrahydrofurano em um filme de sílica híbrida sintetizada pelo método sol-gel.

O recobrimento da banda localizada em 978 cm⁻¹ parece ter sido o único efeito da adição do POSS3 à sílica nesta região para baixos teores do modificador. A região de estiramentos assimétricos SiO(Si) do espectro (Fig. 24b) apresenta as mesmas três bandas que a sílica ativada (Fig. 24a), em 1350, 1170 e 1038 cm⁻¹. Contudo, para a sílica modificada com 10,0% POSS3/SiO₂ (Fig. 24c), as bandas localizadas em 1350 e 1170 cm⁻¹ deslocam-se para 1301 e 1203 cm⁻¹, respectivamente. Este resultado mostra que a adição de um grande teor do POSS3 perturba os modos de estiramento assimétrico SiO(Si) da sílica. A banda localizada em 1350 cm⁻¹ não foi relatada na literatura, mas acredita-se que possa ser um modo de estiramento SiO(Si) presente na superfície da sílica. Esta banda foi observada nos espectros de DRIFTS das sílicas CS-2133 e Grace 948, analisadas em dois equipamentos diferentes e acessórios de DRIFTS também diferentes. O espectro (Fig. 24c) mostra também algumas bandas características dos grupos orgânicos do POSS3 em 1600, 1498, 1460, 754 e 693 cm⁻¹. Estas bandas não são observadas no espectro da sílica funcionalizada com baixos teores do modificador.

Considerando-se que o sistema contendo 0,5% POSS3/SiO₂ não mostrou diferenças significativas na região de estiramentos assimétricos SiO(Si), apenas a amostra contendo 10,0% POSS3/SiO₂ foi submetida à análise por diferentes técnicas de FT-IR. A Figura 25 mostra os espectros obtidos pelas diferentes técnicas:

A Figura 25 mostra que o espectro de DRIFTS apresenta uma melhor resolução das bandas de estiramento assimétrico SiO(Si) da sílica modificada com 10,0% POSS/SiO₂. A técnica de fotoacústica (PAS) analisa as amostras a uma profundidade maior do que as técnicas de reflectância (DRIFTS e ATR). Assim, é esperado que uma média de absorção das espécies presentes entre a superfície e esta profundidade seja detectada por PAS, resultando em uma banda larga e intensa. Por outro lado, DRIFTS e ATR analisam as amostras em uma profundidade menor e ressaltam os grupos funcionais presentes na superfície.

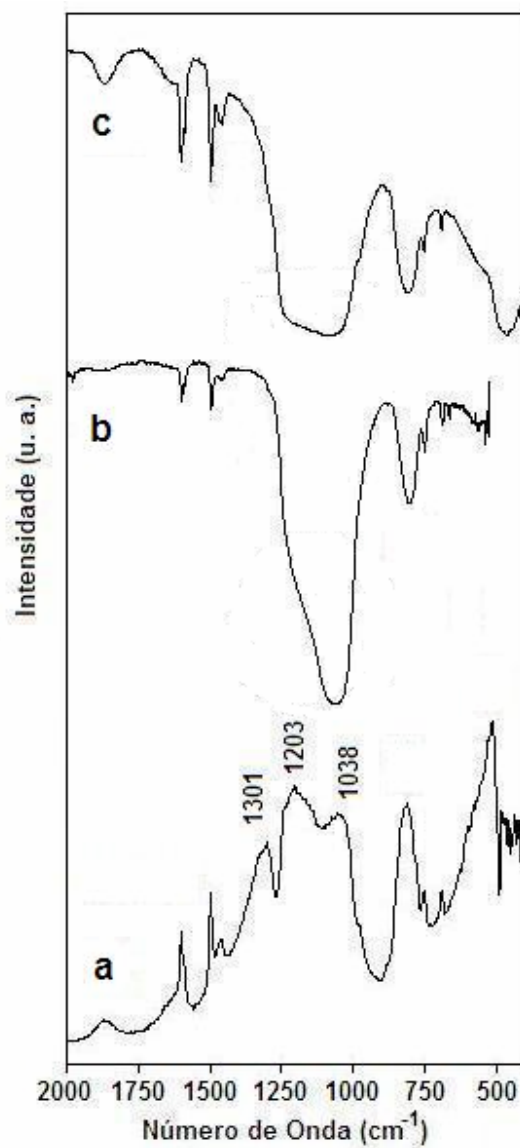


Figura 25: Espectros de (a) DRIFTS, (b) ATR e (c) PAS para a sílica modificada com 10% POSS3/SiO₂.

A sílica Grace 948 ativada a 450°C e modificada com 10% POSS3/SiO₂ foi analisada também por FT-IR-IES. A Figura 26 mostra os espectros de emissão obtidos em quatro temperaturas diferentes:

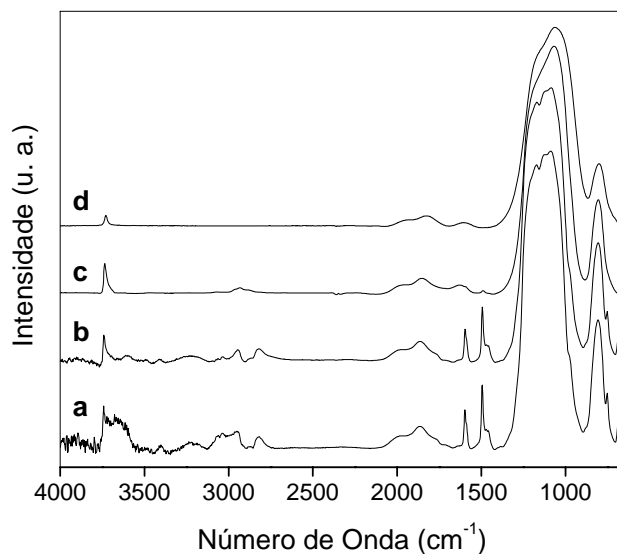


Figura 26: Espectros de emissão para a 10,0% POSS3/SiO₂ obtidos em (a) 150, (b) 200, (c) 450 e (d) 1000°C.

As bandas localizadas em 3061, 3034, 2934, 2870, 2829, 1598, 1498, 753 e 691 cm^{-1} foram atribuídas aos modos de vibração dos grupos orgânicos do POSS3, como discutido anteriormente. Estas bandas podem ser observadas nos espectros de emissão obtidos com temperaturas abaixo de 450°C.

A Figura 26 mostra algumas bandas entre 3800 e 3200 cm^{-1} , que podem ser atribuídas aos modos de estiramento OH. No espectro (Fig. 26a), a banda estreita localizada em 3741 cm^{-1} está parcialmente sobreposta por uma banda larga centrada em 3650 cm^{-1} . A primeira banda é atribuída aos modos de estiramentos OH de silanóis isolados presentes na sílica ativada. A segunda banda pode ser atribuída aos modos de estiramento OH envolvidos em ligações de hidrogênio, sejam eles dos silanóis da sílica ou dos grupos C-OH do POSS3. As bandas de menor intensidade em 3406 e 3217 cm^{-1} também podem se atribuídas aos modos de estiramento OH envolvidos em ligações de hidrogênio.

As bandas correspondentes aos grupos OH que interagem por ligações de hidrogênio podem ser observadas apenas a baixas temperaturas, enquanto a banda de silanóis isolados pode ser observada entre 150 e 1000°C, tornando-se mais estreita à medida que a temperatura aumenta. Isto significa que o aquecimento da amostra resulta em uma dehidroxilação contínua da superfície, restando apenas os silanóis isolados.

A região de estiramentos assimétricos SiO(Si) nos espectros obtidos a 150 e 200°C apresenta-se levemente desdobrada. Esses desdobramentos correspondem a vários modos vibracionais do POSS3 que estão sobrepostos pelas bandas intensas de emissão da sílica nesta região e não são mais observados acima de 450°C. Além de promover a decomposição dos grupos orgânicos, o aquecimento pode promover também a incorporação da fração inorgânica do POSS3 à sílica. Em altas temperaturas, as ligações Si-O-Si do POSS3 são quebradas, gerando grupos silanóis e novos grupos Si-O-Si. Os espectros de emissão mostram um alargamento da banda correspondente aos modos de vibração assimétricos SiO(Si), o que sugere a incorporação do POSS3. Apesar disto, nenhuma outra modificação significativa foi observada nos espectros de emissão obtidos entre 450 e 1000°C.

5.1.5 Interações entre o catalisador e a sílica modificada com silsesquioxano

As interações entre os catalisadores metalocênicos e a sílica modificada com POSS3 também foram estudadas por diversas técnicas.

O catalisador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ foi imobilizado sobre sílica CS-2133 impregnada com POSS3 e o teor de metal fixado após 15 lavagens com tolueno foi determinado por RBS. A Tabela 10 mostra os teores de zircônio fixados:

Tabela 10: Teor de zircônio fixado sobre sílica pura ou sílicas modificadas com POSS3.

% POSS3/SiO ₂	0,50% Zr/SiO ₂ inicial	3,0% Zr/SiO ₂ inicial
0	0,21	nd ^a
0,5	0,25	0,4
10,0	0,50	nd ^a
40,0	0,50	2,4

^a: nd = não determinado

Para baixos teores iniciais de metal (0,5% Zr/SiO₂), observa-se que a impregnação da sílica com 0,5% POSS3/SiO₂ resulta na imobilização de metade (0,25% Zr/SiO₂) do catalisador adicionado. Este valor é semelhante ao do catalisador imobilizado diretamente sobre sílica (0,21% Zr/SiO₂). Entretanto, quando o teor de POSS3 impregnado é aumentado (10,0 e 40,0% POSS3/SiO₂), observa-se que todo o catalisador é fixado sobre a

superfície (0,5% Zr/SiO₂). Isto indica que o metaloceno pode se fixar tanto sobre a sílica quanto sobre o silsesquioxano. Deve-se lembrar que o espectro de DRIFTS da sílica contendo 40,0% POSS3/SiO₂ não apresentou a banda de silanóis isolados e que, mesmo após as lavagens com tolueno, todo o catalisador foi fixado sobre a sílica modificada.

Para um teor inicial de 3,0% Zr/SiO₂, observa-se que o teor de metaloceno imobilizado na superfície é maior do que quando 0,5% Zr/SiO₂ são adicionados. O teor de saturação é atingido em 0,4% Zr/SiO₂ para a sílica funcionalizada com 0,5% POSS3/SiO₂ e 2,4% Zr/SiO₂ para sílica modificada com 40% POSS3/SiO₂.

A modificação da sílica com o silsesquioxano parece estar deslocando o equilíbrio para um maior teor fixado. Em trabalhos publicados anteriormente^{94,95}, verificamos que a sílica Grace 948 também atingiu um teor de saturação em 0,4% Zr/SiO₂ quando 1,5% Zr/SiO₂ foi adicionado inicialmente. Entretanto, quando a superfície foi modificada com MAO, o teor fixado atingiu 1,5% Zr/SiO₂. Não se pode descartar também um problema de lavagem do catalisador suportado, onde o volume de solvente empregado não foi suficiente para remover o excesso de catalisador, no caso do teor inicial de 3% Zr/SiO₂.

Os espectros de FT-IR e DRIFTS do catalisador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ imobilizado sobre as sílicas CS-2133 e Aerosil® modificadas com POSS3 podem ser observados nas Figuras 22 e 23 (espectros c).

No espectro (Fig. 22c), observa-se uma redução significativa da banda de silanóis isolados (3744 cm⁻¹) e um alargamento da banda de grupos OH envolvidos em ligações de hidrogênio em 3410 cm⁻¹. A redução na banda de silanóis isolados está relacionada ao consumo destes grupos pelo catalisador metalocênico, enquanto o alargamento da banda localizada em 3410 cm⁻¹ se deve às interações entre o catalisador e o POSS3 impregnando na superfície da sílica. A banda de silanóis intraglobulares pode ser observada em 3610 cm⁻¹. Com relação ao espectro da sílica ativada (Fig. 22b), este modo vibracional está deslocado para menores números de onda em aproximadamente 70 cm⁻¹.

O espectro (Fig. 22c) mostra que os modos de estiramento CH são mais intensos após a adição do catalisador metalocênico. Deve-se lembrar que neste sistema, o catalisador apresenta um grupo *n*-butil ligado a cada anel Cp. Acima de 3000 cm⁻¹, é possível observar os modos de estiramento CH aromáticos. A banda localizada em 3030 cm⁻¹ correspondente ao modo de estiramento CH dos grupos fenóxi do POSS3. Entretanto, a banda correspondente ao grupo CH dos anéis Cp do catalisador não foi observada próximo a 3100 cm⁻¹. Abaixo de 3000 cm⁻¹, podem ser observados os modos de estiramento CH alifáticos das metilas do catalisador e dos metilenos do catalisador e do

POSS3. As bandas são observadas em 2961 (CH₃ assimétrico), 2931 (CH₂ assimétrico), 2878 (CH₃ simétrico) e 2866 cm⁻¹ (CH₂ simétrico).⁵⁹

No espectro (Fig. 23c), a redução na razão de áreas das bandas de silanóis isolados/harmônicos é insignificante, sugerindo que apenas uma pequena parte do metaloceno estaria se fixando sobre estes silanóis. Cabe salientar que no espectro (Fig. 22c), apenas as espécies presentes na superfície estão sendo analisadas por DRIFTS. Por outro lado, a relação interior/superfície analisada no modo de absorvância é muito maior no espectro (Fig. 23c), de modo que não são observadas mudanças significativas que ocorrem na superfície. Apesar disso, é possível verificar a imobilização do catalisador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ através das bandas de estiramento CH entre 3000 e 2800 cm⁻¹ e pelo aumento na intensidade da banda localizada em 3510 cm⁻¹, devido às interações entre o catalisador e a sílica modificada com POSS3.

Como foi discutido anteriormente, a análise de XPS mostrou apenas uma espécie de Zr (3d^{5/2}) para o catalisador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ imobilizado sobre o POSS3, e também uma espécie para o catalisador imobilizado sobre a sílica (vide Tabela 6). O espectro de XPS do catalisador suportado sobre a sílica CS-2133 impregnada com 0,5 e 10,0 % POSS3/SiO₂ mostrou duas espécies de Zr (3d^{5/2}). A Tabela 11 mostra os valores de energia de ligação para o catalisador suportado sobre sílicas modificadas com POSS3 e MAO:

Tabela 11: Energia de ligação do Zr (3d^{5/2}) para o catalisador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ imobilizado sobre sílicas modificadas com POSS3 e MAO.

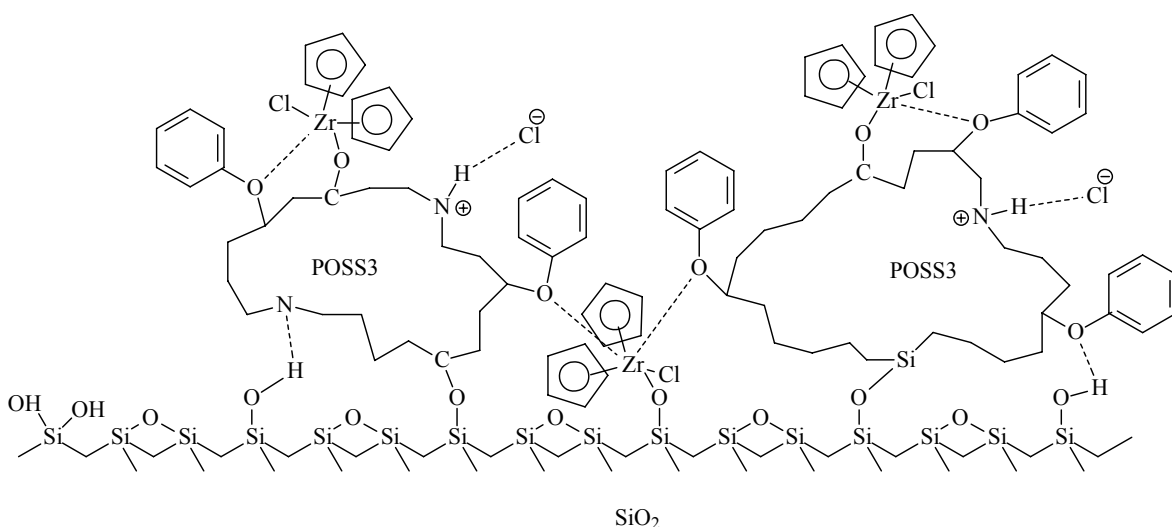
Sistema	Energia de Ligação (eV)
<i>(n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂ /POSS3/SiO ₂	180,0 (22%)
	183,0 (78%)
<i>(n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂ /MAO/SiO ₂ ^a	182,3 (32%)
	183,9 (68%)

^a: Dados relatados na referência 72.

Na Tabela 11, observa-se que o catalisador imobilizado sobre sílica funcionalizada com MAO apresenta uma espécie minoritária (32%) com energia de ligação muito semelhante àquela do catalisador imobilizado diretamente sobre a sílica, enquanto a espécie majoritária (68%) apresenta energia de ligação maior. A espécie que apresenta uma

energia de ligação maior está inserida em um meio mais deficiente em elétrons e é mais eficiente como espécie catalítica em reações de polimerização de olefinas. De fato, catalisadores metalocênicos imobilizados sobre sílicas modificadas com MAO são mais ativos do que aqueles imobilizados diretamente sobre sílica, provavelmente devido à formação destas espécies com maior energia de ligação.²⁰

Para o sistema cuja sílica foi modificada com 0,5% POSS3/SiO₂, a espécie observada em 183,0 eV tem uma energia de ligação muito semelhante à espécie imobilizada sobre o POSS3 (182,9 eV). Isto sugere que o catalisador tenha reagido com as hidroxilas do POSS3 impregnado sobre a sílica. Esta espécie corresponde a 78% das espécies de zircônio presentes no catalisador suportado. O restante das espécies (22%), espera-se estar fixado sobre a superfície da sílica, especialmente considerando-se que um teor tão baixo de POSS3 está impregnado e parte dos silanóis isolados ainda está disponível. Entretanto, *a priori*, esta espécie não parece estar imobilizada sobre a sílica, já que a energia de ligação (180,0 eV) é muito diferente daquela determinada para o catalisador imobilizado diretamente sobre a sílica. A espécie minoritária localizada em 180,0 eV está inserida em um meio de maior densidade eletrônica e o átomo de zircônio desta espécie apresenta uma energia de ligação menor até mesmo do que aquele do catalisador metalocênico puro (181,6 eV). Para explicar este possível deslocamento na energia de ligação, devemos levar em consideração todas as interações entre catalisador, POSS3 e sílica propostas até o momento, conforme o Esquema XXVIII. Para efeito de simplificação, os grupos *n*-butil do catalisador foram desconsiderados.



Esquema XXVIII

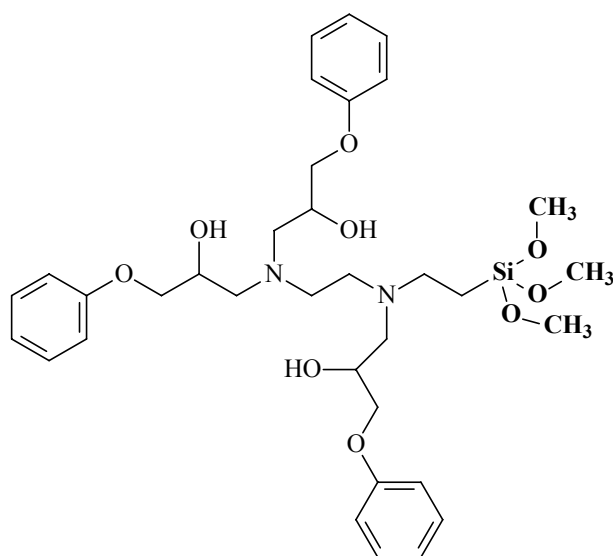
O Esquema XXVIII mostra que o POSS3 é fixado sobre a sílica através dos silanóis isolados desta. Os grupos C-OH e Si-OH do POSS3, o último em menor extensão, reagem com os silanóis da superfície da sílica e formam os segmentos Si-O-Si e Si-O-C mostrados no esquema. Além disso, átomos de oxigênio dos grupos fenóxi e nitrogênio das anímas terciárias podem envolver-se em ligações de hidrogênio com os grupos silanóis da sílica. A superfície da sílica pura apresenta uma leve acidez de Brønsted e a adição do POSS3, com propriedades básicas, resulta em uma alteração nas características dessa superfície. Uma molécula do catalisador metalocênico que se fixa em grupos silanóis de uma superfície modificada pode apresentar uma energia de ligação diferente da espécie onde o metaloceno está ligado aos grupos silanóis da sílica pura. Além de fixar-se em uma superfície menos ácida, o metaloceno ainda estará envolto por uma grande densidade eletrônica proveniente dos grupos funcionais do POSS3. Estas interações poderiam explicar o valor de energia de ligação tão baixo para a espécie minoritária. Deve-se lembrar que o consumo de silanóis isolados pelo catalisador metalocênico foi observado e a presença desta espécie deve ser considerada. O zirconoceno é um catalisador metalocênico deficiente em elétrons, possuindo apenas 14 elétrons. Além disso, como um metal de transição, pode expandir sua nuvem eletrônica e aumentar o número de coordenação do metal. Entretanto, considerando-se que os anéis Cp desempenham um efeito estérico significativo, é mais provável que o metal receba densidade eletrônica através de interações com os heteroátomos do POSS3.

A espécie com energia de ligação 183,0 eV parece estar fixada sobre o POSS3 da sílica modificada, especificamente nos grupos C-OH. O valor da energia de ligação é muito semelhante àquele do metaloceno imobilizado diretamente sobre o POSS3 e presumivelmente, a espécie formada é a mesma. Além disso, os resultados de RBS mostram que o teor de metaloceno imobilizado aumenta à medida que POSS3 é adicionado sobre a superfície. O espectro de fotoacústica da amostra contendo apenas o catalisador e POSS3 mostra as bandas localizadas em 2550 e 740 cm^{-1} , atribuídas aos modos de estiramento e deformação do tipo balanço para a espécie NH^+ , respectivamente. A banda de deformação ZrOC também foi observada em 776 cm^{-1} . O espectro Raman da mesma amostra mostrou o aparecimento de um pequeno pico em 488 cm^{-1} , atribuído ao modo de estiramento ZrO, e o desaparecimento do pico localizado em 246 cm^{-1} , atribuído ao modo de deformação CO no plano do grupo fenóxi. Além disso, deve-se considerar que esta espécie majoritária (183,0 eV) apresenta uma energia de ligação maior do que aquela formada pelo metaloceno imobilizado diretamente sobre sílica (182,4 eV). Do ponto de

vista do XPS, um catalisador imobilizado sobre a sílica modificada com POSS3 deveria ser mais ativo em reações de polimerização do que o metaloceno imobilizado diretamente sobre a sílica.

5.1.6 Sílicas solúveis (SS)

As sílicas solúveis SS1 e SS2 foram sintetizadas pelo grupo do prof. Roberto Williams (UNMP, Argentina) a partir de reações de hidrólise e condensação do tetraetóxisilano (TEOS) com um precursor à base de diaminosilano previamente modificado com fenilglicidiléter (PGE).⁵⁰ A Estrutura IV mostra o precursor:



IV

Ambas as sílicas solúveis foram sintetizadas com a mesma fração molar de TEOS ($x_{\text{TEOS}} = 0,6$). Entretanto, sabe-se da literatura que grupos metóxi hidrolisam mais rápido do que grupos etóxido e que trialcóxisilanos hidrolisam mais rápido do que tetraalcóxisilanos.⁹⁶⁻⁹⁸ Dessa forma, espera-se que a co-hidrólise simultânea do precursor e do TEOS leve à formação de um produto cuja estrutura orgânica está segregada. Uma melhor distribuição dessa fase orgânica poderia ser obtida se o TEOS fosse previamente hidrolisado.

A síntese de SS1 e SS2 foi uma tentativa de se obter sílicas solúveis com diferentes distribuições da fase orgânica e verificar o efeito disto nos sistemas catalíticos em estudo. SS1 foi sintetizada em apenas uma etapa, pela co-hidrólise simultânea do TEOS e do

precursor. SS2 foi sintetizada em duas etapas, a primeira consistindo da pré-hidrólise do TEOS e a segunda, pela hidrólise deste TEOS com o precursor.

As sílicas foram analisadas por análise termogravimétrica. A Figura 27 mostra as curvas de derivada da perda de massa.

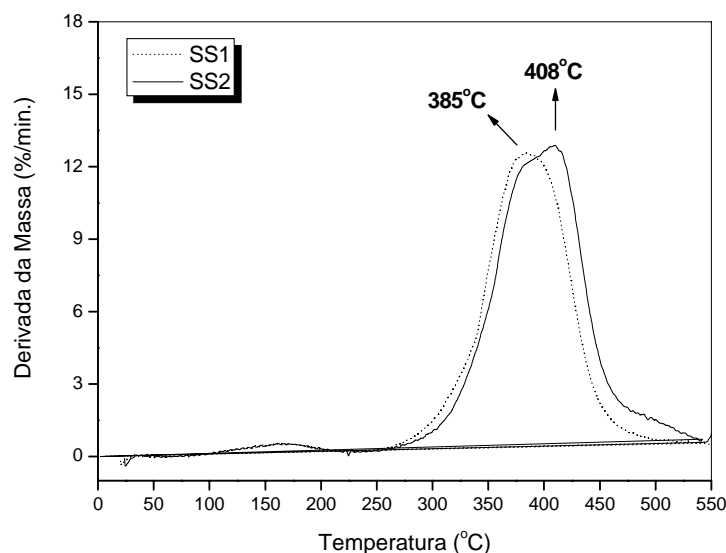


Figura 27: Derivada da perda de massa para as sílicas solúveis SS1 e SS2.

As curvas de TG mostram que ambas as sílicas solúveis apresentam uma perda de massa pequena próximo a 150°C, o que pode ser devido à remoção de água e pequenas moléculas durante o aquecimento. A decomposição da fase orgânica ocorre principalmente entre 270 e 500°C para ambas as sílicas. Contudo, observa-se que SS1 apresenta um máximo em 385°C, enquanto a curva de SS2 é mais larga e apresenta uma assimetria com um máximo em 408°C. Embora o precursor e o teor deste adicionado sejam os mesmos para as duas sílicas solúveis, observa-se que SS2 é mais estável termicamente, o que pode ser função da distribuição dos grupos orgânicos na estrutura inorgânica. No caso do SS1, é esperado que a rápida hidrólise do precursor leve à segregação da fase orgânica, havendo a formação de estruturas poliédricas como no POSS3. Por outro lado, espera-se que os grupos orgânicos estejam melhor distribuídos no SS2. Neste último caso, ocorre também a formação de núcleos de sílica gerados pela pré-hidrólise do TEOS e um acréscimo na estabilidade térmica da sílica solúvel.

As sílicas solúveis foram caracterizadas também por espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho. Os espectros estão mostrados na Figura 28:

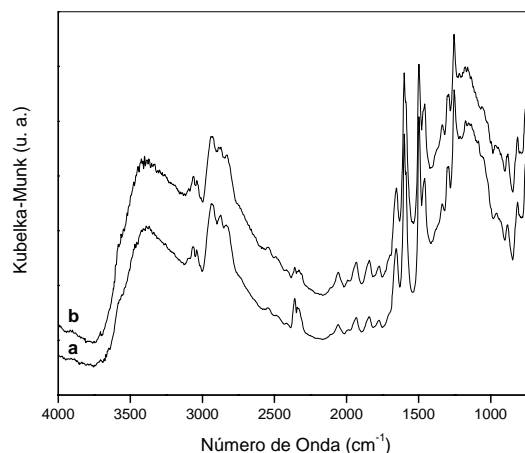


Figura 28: Espectro de DRIFTS das sílicas solúveis (a) SS1 e (b) SS2.

Os espectros da Figura 28 mostram que SS1 e SS2 são muito semelhantes do ponto de vista dos grupos funcionais presentes na superfície. Considerando-se que as sílicas solúveis foram sintetizadas com o mesmo precursor e o mesmo teor deste, não é esperada uma diferença significativa no espectro de DRIFTS.

Baseado nas características discutidas acima, observou-se que SS1 e SS2 são muito parecidos espectroscopicamente, o que nos permitirá algumas vezes analisar apenas sistemas contendo SS1 ou SS2, conforme a disponibilidade de material, tempo ou equipamento.

5.1.7 Cp_2ZrCl_2 imobilizado sobre sílica modificada com SS

Os sistemas suportados foram caracterizados por diferentes técnicas, com o objetivo de elucidar as interações presentes entre o metaloceno e a sílica solúvel ou entre esta e a sílica comercial. Os resultados da análise elementar CHN estão mostrados na Tabela 12:

A Tabela 12 mostra que a composição elementar das sílicas solúveis SS1 e SS2 é praticamente a mesma. Quando as sílicas solúveis são imobilizadas sobre sílica ativada a 450°C, os teores de C, H e N são maiores do que aqueles determinados para as sílicas solúveis imobilizadas sobre a sílica ativada a 110°C. Para esta última, a água fisicamente adsorvida sobre a sílica foi removida, mas ainda resta um grande número de grupos silanóis vicinais e geminais envolvidos em ligações de hidrogênio. Por outro lado, a remoção dos silanóis vicinais e geminais na sílica ativada a 450°C gera silanóis isolados e pontes siloxanas sobre a superfície. À medida que os silanóis vicinais e geminais estão

fortemente envolvidos em ligações de hidrogênio a 110°C, a interação entre a sílica solúvel e a sílica comercial se dá preferencialmente com os grupos presentes na sílica ativada a 450°C.

Tabela 12: Composição elementar das sílicas solúveis e sílicas modificadas com SS (0,5% SS/SiO₂).

Sistema	% C	% H	% N
SS1	53,66	5,93	3,73
SS1/SiO ₂ (450°C)	1,41	0,64	0,16
SS1/SiO ₂ (110°C)	0,55	0,38	0,10
SS2	53,54	6,01	3,75
SS2/SiO ₂ (450°C)	1,23	0,37	0,05
SS2/SiO ₂ (110°C)	0,98	0,32	0

DRIFTS é uma técnica sensível para indicar as variações no teor de silanóis isolados presentes na superfície. A Figura 29 mostra os espectros de DRIFTS para a sílica ativada a 450°C, para a sílica funcionalizada com SS1 e para o catalisador imobilizado sobre a sílica funcionalizada:

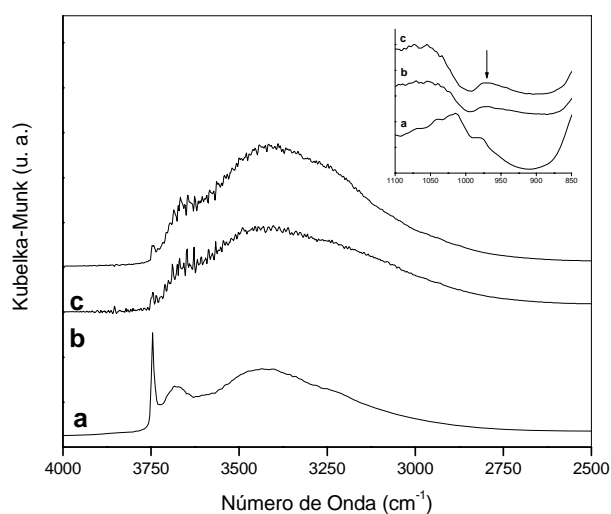


Figura 29: Espectro de DRIFTS da (a) sílica ativada a 450°C, (b) 0,5% SS1/SiO₂ e (c) 0,5% Zr/SS1/SiO₂.

Quando a sílica é ativada a 450°C, a quantidade de grupos silanóis vicinais e geminais na superfície sofre um decréscimo significativo, enquanto os grupos silanóis isolados aumentam. Observa-se que a adição da sílica solúvel (Fig. 29b) e do Cp₂ZrCl₂ (Fig. 29c) leva a um alargamento da banda de silanóis envolvidos em ligações de hidrogênio (3430 cm⁻¹) e uma diminuição da banda de silanóis isolados em 3745 cm⁻¹. A redução na intensidade da banda de silanóis isolados indica que estes grupos são consumidos ou perturbados por ligações de hidrogênio com os compostos que são adicionados. Após a adição do catalisador, observa-se que ainda há uma pequena fração de silanóis isolados, o que indica que a quantidade de SS1 e metaloceno não é suficiente para recobrir a superfície da sílica nestes teores. Além disso, o ombro localizado em 980 cm⁻¹ na sílica ativada a 450°C pode ser observado claramente como uma banda em 970 cm⁻¹ nos outros dois espectros (em destaque). Esses modos vibracionais podem ser atribuídos ao estiramento SiO(H) dos grupos silanóis da sílica solúvel que recobre a sílica ativada.

A Figura 30 mostra os espectros da sílica ativada a 110°C, da sílica modificada com SS1 e do catalisador imobilizado sobre a sílica funcionalizada:

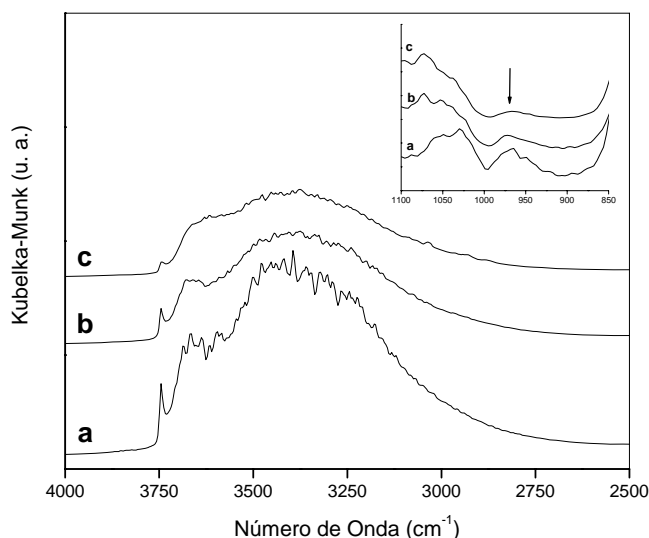


Figura 30: Espectro de DRIFTS da (a) sílica ativada a 110°C, (b) 0,5% SS1/SiO₂ e (c) 0,5% Zr/SS1/SiO₂.

A banda de silanóis isolados da sílica ativada a 110°C é relativamente pequena quando comparada à banda de silanóis envolvidos em ligações de hidrogênio. O número de silanóis isolados em uma sílica ativada a 110°C é muito menor do que aquele esperado para a sílica ativada a 450°C. Apesar disto, a banda localizada em 3745 cm⁻¹ ainda pode ser

observada após a adição do SS1 e do catalisador, sendo muito discreta para este último. Cabe salientar que os teores de SS1 e Cp_2ZrCl_2 são os mesmos adicionados para a sílica ativada a 450°C e possivelmente, não são suficientes para recobrir a superfície. A banda de estiramento SiO(H) para silanóis em 970 cm^{-1} pode ser observada mesmo para a sílica ativada a 110°C (em destaque), o que mostra a grande quantidade de silanóis na superfície desta sílica.

A Tabela 13 mostra a razão entre as áreas das bandas de silanóis isolados (3745 cm^{-1}) e a banda de harmônicos do esqueleto da sílica (1870 cm^{-1}). Essa razão indica o desaparecimento dos grupos silanóis à medida que a sílica solúvel e o catalisador são adicionados à sílica ativada.

Tabela 13: Razão entre as áreas das bandas de silanóis isolados e harmônicos do esqueleto da sílica.

Sistema	110°C	450°C
SiO_2	0,10	0,24
SS1/ SiO_2	0,07	0,07
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{SS1}/\text{SiO}_2$	0,04	0,06

Os resultados da Tabela 13 mostram que a redução dos grupos silanóis isolados após a adição de apenas 0,5% SS1/ SiO_2 é mais significativa para o sistema cuja sílica foi ativada a 450°C . O espectro da sílica CS-2133 impregnada com 0,5% POSS3/ SiO_2 (Fig. 22b) não mostra uma redução significativa da banda de silanóis isolados. Deve-se considerar que o teor de grupos silanóis é muito maior na estrutura do SS1 do que naquela do POSS3, havendo uma maior possibilidade do SS1 se ligar quimicamente à superfície da sílica comercial.

A sílica ativada a 450°C foi impregnada também com 25% do SS1/ SiO_2 e posteriormente, com 5% Zr/SS1/ SiO_2 . O espectro de DRIFTS está mostrado na Figura 31:

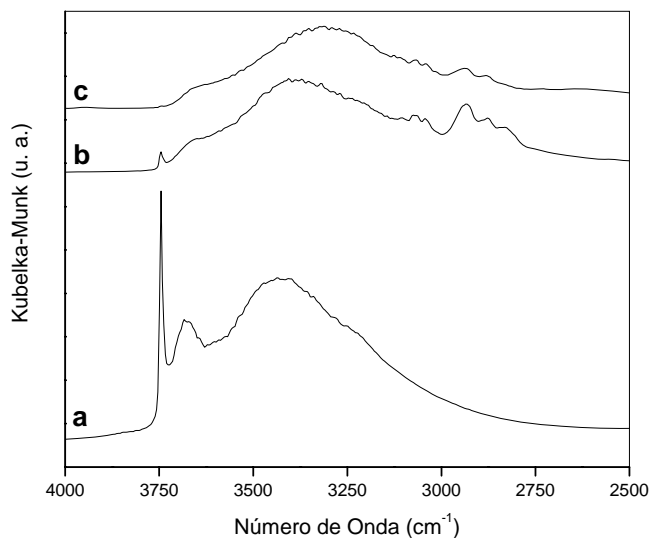


Figura 31: Espectro de DRIFTS para (a) sílica ativada a 450°C, (b) 25% SS1/SiO₂ e (c) 5% Zr/SS1/SiO₂.

A Figura 31 mostra que ainda há uma banda pouco intensa de silanóis isolados após a adição de 25% de SS1 no espectro (Fig. 31b), o que indica que a superfície da sílica comercial ainda não atingiu a saturação para SS1. Observa-se também um deslocamento da banda larga de silanóis envolvidos em ligações de hidrogênio para menor número de onda à medida que o SS1 e o catalisador são adicionados. Esse deslocamento deve-se às interações entre os componentes do sistema e não é significativo nos espectros das Figuras 29 e 30, cujas sílicas foram tratadas com baixos teores de SS1 e Cp₂ZrCl₂.

As bandas localizadas em 2933, 2876 e 2835 cm⁻¹ nos espectros (Fig. 31b) e (Fig. 31c) são atribuídos aos estiramentos CH de grupos metílenos que constituem a parte orgânica da sílica solúvel. Os estiramentos CH dos grupos fenóxi podem ser observados entre 3100 e 3000 cm⁻¹. Tanto os modos de estiramentos CH aromáticos quanto os modos de estiramento CH alifáticos não são observados para as sílicas tratadas com baixos teores de sílica solúvel.

Para os sistemas contendo 25% SS1/SiO₂ e 5% Zr/SS1/SiO₂, mudanças significativas podem ser observadas também na região de estiramentos assimétricos SiO(Si). A Figura 32 mostra os espectros desses sistemas na região entre 2000 e 750 cm⁻¹:

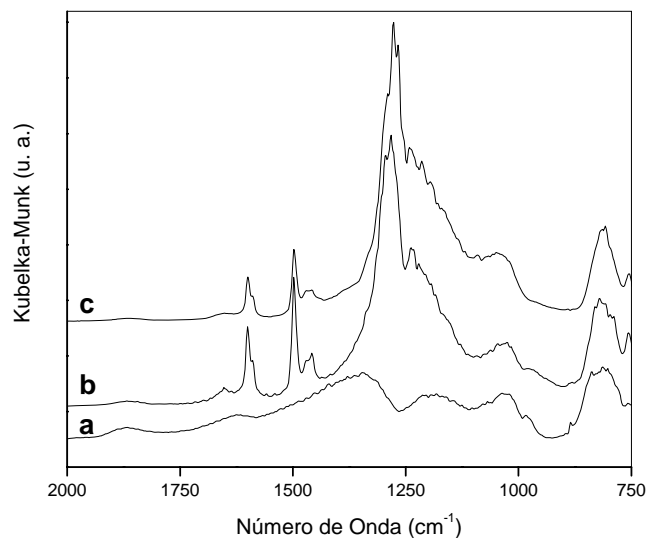


Figura 32: Espectros de DRIFTS da (a) sílica ativada a 450°C, (b) 25% SS1/SiO₂ e (c) 5% Zr/SS1/SiO₂ na região de estiramentos assimétricos SiO(Si).

O espectro (Fig. 32a) mostra que a sílica ativada apresenta três bandas largas de estiramento assimétrico SiO(Si) em 1345, 1189 e 1030 cm⁻¹. À medida que a superfície é recoberta pelo SS1 e pelo catalisador, as duas primeiras bandas ficam sobrepostas pelos modos vibracionais destes componentes. As bandas localizadas em 1600, 1588 (ombro), 1498 e 1457 cm⁻¹ observadas nos espectros (Fig. 32b) e (Fig. 32c) podem ser atribuídas aos grupos fenóxi da parte orgânica da sílica solúvel.

A mesma amostra foi analisada por espectroscopia de reflectância total atenuada (ATR), uma técnica que também analisa a superfície da amostra. A Figura 33 mostra o espectro da sílica ativada, da sílica funcionalizada e do catalisador imobilizado sobre a sílica funcionalizada:

Os espectros de ATR mostram apenas uma banda larga não resolvida na região de estiramento assimétrico SiO(Si), resultante da média de absorção dos grupos funcionais presentes na superfície e ao longo do trajeto de penetração do feixe. A banda localizada em 1345 cm⁻¹ não foi observada nos espectros, embora ATR também seja uma técnica de análise da superfície.

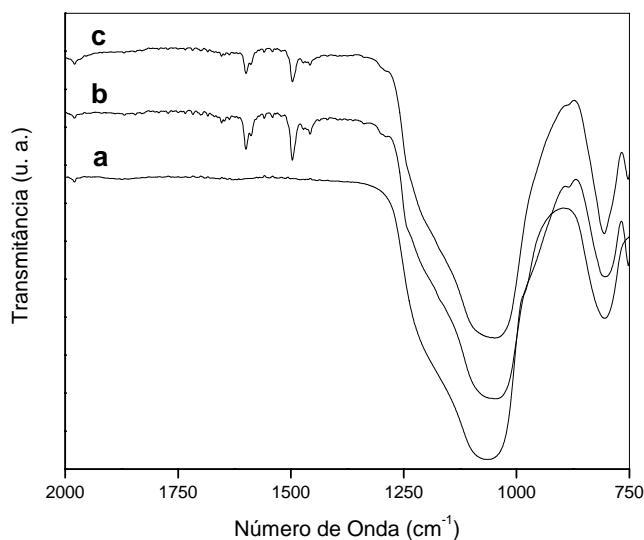


Figura 33: Espectro de ATR da (a) sílica ativada a 450°C, (b) 25% SS1/SiO₂ e (c) 5% Zr/SS1/SiO₂ na região de estiramentos SiO(Si).

O teor de zircônio fixado sobre as sílicas modificadas (Tabela 14) foi determinado por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), após lavagem das amostras com tolueno.

Tabela 14: Teor de zircônio determinado por RBS.

Sistema	% Zr/SiO ₂ inicial	% Zr/SiO ₂ fixado
Cp ₂ ZrCl ₂ /SiO ₂	0,5	0,33
Cp ₂ ZrCl ₂ /SS1/SiO ₂	0,5	0,46
Cp ₂ ZrCl ₂ /SS2/SiO ₂	0,5	0,44

Os resultados de RBS mostram que quase todo o metal adicionado sobre as sílicas funcionalizadas ficou quimicamente ligado à superfície. Não foi observada uma diferença significativa entre os sistemas contendo SS1 e SS2.

Considerando-se que a diminuição do teor de grupos silanóis isolados (Tabela 13) foi insignificante quando o catalisador foi adicionado à sílica funcionalizada (sistema cuja sílica foi ativada a 450°C), pode-se inferir que a maior parte do catalisador esteja imobilizada sobre a sílica solúvel.

Infelizmente, não é possível comparar os teores de metal imobilizados sobre as sílicas impregnadas com silsesquioxano ou sílica solúvel. Além das sílicas comerciais, os catalisadores também são diferentes e deve-se considerar que os ligantes butila do $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ podem exercer um efeito estérico, o que poderia resultar em um menor teor deste catalisador fixado sobre a sílica.

As amostras preparadas com 0,5% SS1/SiO₂ e 0,5% Zr/SS1/SiO₂ foram analisadas por espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível (UV-Vis-DRS). Contudo, o teor utilizado não foi suficiente para que fossem observadas mudanças significativas nos espectros. Assim, foram analisadas também amostras com 25% SS1/SiO₂ e 5% Zr/SS1/SiO₂. A Figura 34 mostra os espectros de DRS:

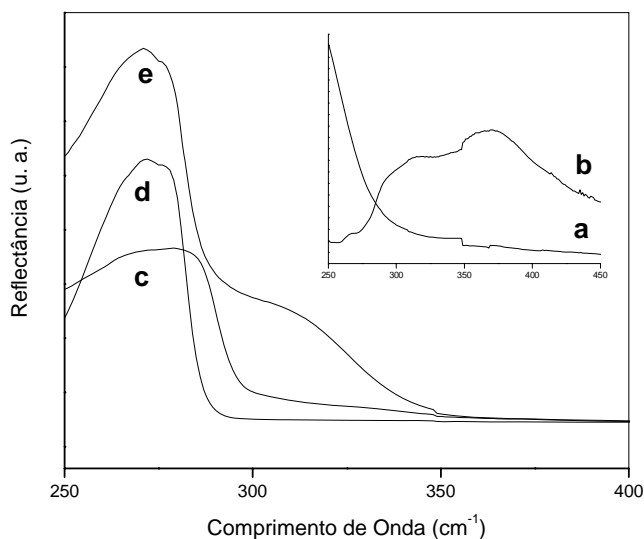


Figura 34: Espectros de DRS de (a) SiO₂, (b) Cp₂ZrCl₂, (c) SS1, (d) 25% SS1/SiO₂ e (e) 5% Zr/SS1/SiO₂.

Os espectros de UV-Vis-DRS mostram que a sílica (Fig. 34a) não apresenta transições eletrônicas no intervalo de comprimento de onda analisado. Por outro lado, o catalisador Cp₂ZrCl₂ (Fig. 34b) apresenta uma banda pouco intensa em 267 nm, um ombro em 296 nm e duas bandas intensas e largas em 316 e 367 nm. O mesmo catalisador foi analisado anteriormente em solução de tolueno e apenas duas bandas, localizadas em 290 e 335 nm, foram observadas no espectro. O solvente aromático parece influenciar significativamente as transições eletrônicas no caso do catalisador solubilizado. A transição do orbital HOMO para o orbital LUMO desloca-se de 367 para 335 nm após a

adição do solvente, indicando que a transição eletrônica demanda maior energia para ocorrer em solução.

Mencionadas as diferenças entre os espectros de UV-Vis do catalisador em solução e no estado sólido, voltamos nossa atenção para os espectros de DRS obtidos para os sistemas à base de sílica. O espectro (Fig. 34c) mostra uma banda larga centrada em 275 nm e esta banda pode se atribuída às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ dos grupos aromáticos presentes na sílica solúvel. Após a impregnação da sílica com SS1 (Fig. 34d), a banda de transições eletrônicas dos grupos aromáticos desloca-se para 270 nm, com um ombro em 276 nm. No espectro do catalisador imobilizado sobre a sílica modificada com SS1 (Fig. 34e), pode ser observada uma banda centrada em aproximadamente 310 nm, além da banda de transições eletrônicas dos grupos aromáticos. A banda de transição eletrônica localizada em 367 nm não foi observada neste sistema, indicando que a esfera de coordenação em torno do metal foi modificada pela reação do Cp_2ZrCl_2 com a sílica solúvel impregnada na superfície da sílica comercial.

As amostras contendo 25% SS1/SiO₂ e 5% Zr/SS1/SiO₂ foram caracterizadas também por RMN ²⁹Si e ¹³C. A Figura 35 mostra os espectros de RMN ²⁹Si no estado sólido:

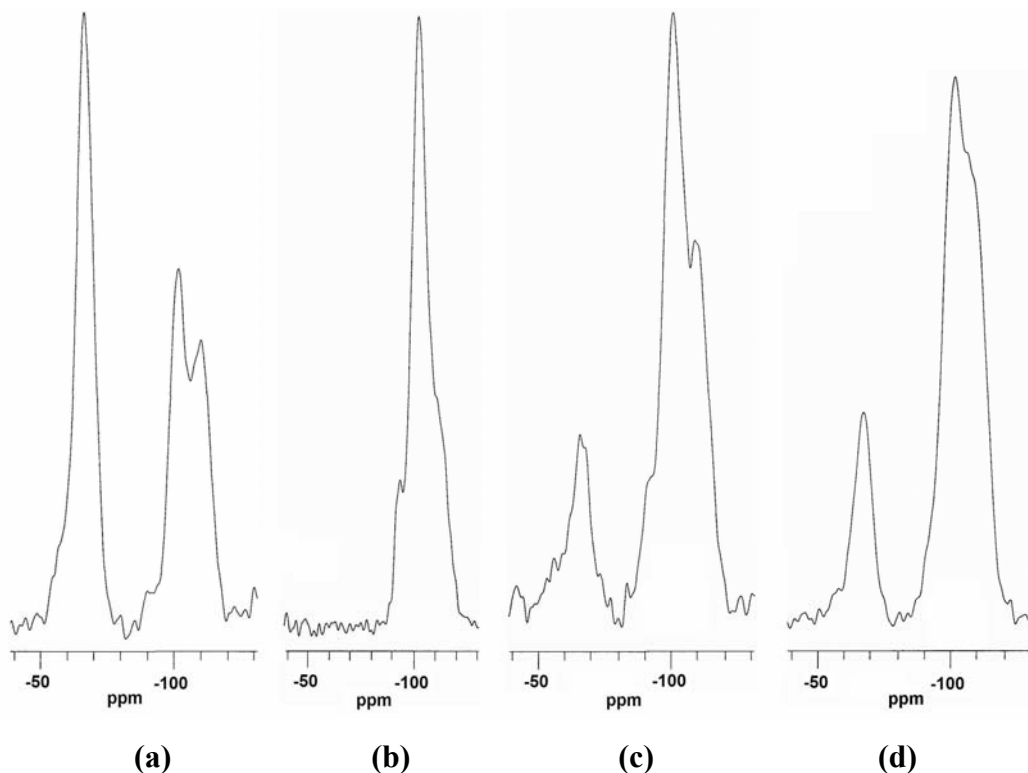


Figura 35: Espectros de RMN ²⁹Si para (a) SS1, (b) sílica ativada a 450°C, (c) 25% SS1/SiO₂ e (d) 5% Zr/SS1/SiO₂.

O espectro (Fig. 35a) mostra as espécies de silício presentes na sílica solúvel. Os picos localizados em -66,2, -101,3 e -109,8 ppm podem ser atribuídos a átomos de silício do tipo T³, Q³ e Q⁴, respectivamente.

Os átomos de silício T³ no espectro (Fig. 35a) têm origem no organotrialcóxisilano utilizado na síntese da sílica solúvel e o índice 3 indica que a condensação deste organosilano foi completa. Por outro lado, os átomos de silício Q³ e Q⁴ têm sua origem no tetraalcóxisilano e os índices 3 e 4 indicam que a condensação foi incompleta no primeiro caso e completa no segundo. As espécies Q³ indicam a presença de grupos silanóis contendo apenas uma hidroxila ligada ao átomo de silício.

O espectro (Fig. 35b) mostra as espécies de Si presentes na sílica ativada a 450°C. Como esperado, apenas átomos de silício do tipo Q são observados: siloxanos (Q⁴ - 111,62 ppm), silanóis com um grupo OH (Q³ - 101,73 ppm) e silanóis geminais (Q² - 92,60 ppm). Os espectros de RMN foram obtidos por polarização cruzada ¹H→²⁹Si, o que significa que apenas os átomos de silício da superfície sofreram a transferência de polarização dos prótons. Por este motivo, observa-se que o pico Q³ é muito maior do que o ombro observado para Q⁴, indicando um grande número de silanóis com apenas um OH na superfície da sílica ativada.

No espectro (Fig. 35c), são observados átomos de silício T³, provenientes da sílica solúvel imobilizada sobre a sílica comercial ativada. A espécie Q² aparece como um ombro, enquanto a espécie Q⁴ parece mais definida do que no espectro (Fig. 35b), devido à adição das espécies Q⁴ da sílica solúvel. A proporção entre Q³/Q⁴ diminui com relação ao espectro (Fig. 35b), indicando que parte dos grupos Q³ da sílica comercial foi recoberta. Uma nova diminuição desta proporção e da espécie Q² pode ser observada após a adição do Cp₂ZrCl₂ (Fig. 35d), indicando que o catalisador se liga a Q² e Q³ na superfície da sílica modificada com SS1. Infelizmente, não é possível afirmar se as espécies Q³ são silanóis isolados da superfície da sílica comercial ou silanóis vicinais presentes na sílica solúvel. Ambas as espécies de silanol são do tipo Q³, mas os últimos estão fortemente envolvidos em ligações de hidrogênio, como mostram os espectros da Figura 28.

A Figura 36 mostra os espectros de RMN ¹³C no estado sólido:

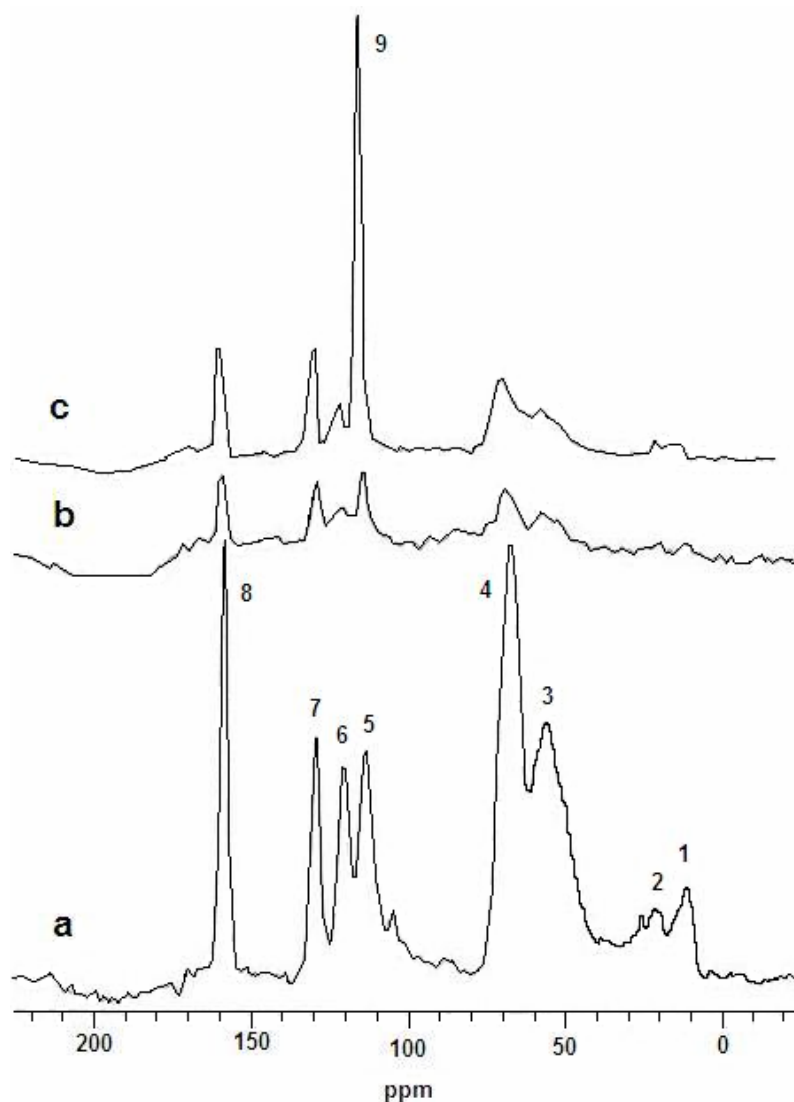


Figura 36: Espectro de RMN ^{13}C para (a) SS1, (b) 25% SS1/SiO₂ e (c) 5% Zr/SS1/SiO₂.

A Figura 36 mostra que a impregnação da sílica solúvel sobre a sílica comercial leva a uma diminuição considerável do sinal de RMN ^{13}C com relação ao SS1 (Fig. 36a), mesmo para um teor tão alto quanto 25% SS1/SiO₂ (Fig. 36b). Essa diminuição do sinal parece ser mais pronunciada na região de átomos de carbono alifáticos (< 110 ppm). O espectro (Fig. 36c) mostra o catalisador imobilizado sobre a sílica funcionalizada. A única diferença significativa no espectro (Fig. 36c) com relação ao (Fig. 36b) é a sobreposição do pico 5 pelo pico intenso 9, correspondente aos átomos de carbono dos anéis ciclopentadienila do Cp₂ZrCl₂. A Tabela 15 mostra o deslocamento químico (δ) e a atribuição de cada pico do RMN ^{13}C do SS1:

Tabela 15: Deslocamento químico e atribuição dos picos de RMN ^{13}C do SS1.

Pico	δ (ppm)	Atribuição
1	12,2	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-Si}$
2	21,6	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$
3	57,4	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$
4	68,5	$-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O-C}_6\text{H}_5$
5	114,7	$-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{orto}
6	121,3	$-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{para}
7	130,0	$-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{meta}
8	159,5	$-\text{C}_6\text{H}_5$, C_{ipso}

As atribuições da Tabela 15 foram feitas com base no espectro de RMN ^{13}C do silsesquioxano em solução (CDCl_3).⁴⁹ Considerando-se que o organotrimetóxisilano utilizado na síntese do silsesquioxano e da sílica solúvel é o mesmo, não são esperadas diferenças significativas em ambos os espectros com relação aos grupos orgânicos presentes. Como os espectros da Figura 36 foram obtidos no estado sólido, os picos são mais largos e não apresentam os desdobramentos que podem ser observados em alguns picos no espectro em solução. Além disso, não foi possível observar o pico correspondente aos átomos de carbono ligados à hidroxila ($\underline{\text{C}}\text{H-OH}$) entre 66,8 e 69,0 ppm no espectro de SS1. Possivelmente, este pico está sobreposto pelos picos largos centrados em 57,4 e 68,5 ppm.

As amostras contendo 25% SS1/ SiO_2 e 5% Zr/SS1/ SiO_2 foram caracterizadas por espectroscopia de raios-X em baixo ângulo (SAXS). A análise das amostras por difração de raios-X (XRD) permite obter informações sobre a matéria no estado condensado a nível atômico. Devido ao alto grau de ordenamento dos átomos, picos estreitos e intensos são observados por XRD. Por outro lado, raios-X em baixo ângulo permite a análise de amostras não cristalinas com um ordenamento de curto alcance a nível supratômico, de 10 Å até dezenas de centenas de ângstrons.⁹⁹ Neste caso, picos largos correspondentes a modelos difusos de espalhamento são observados. Amostras híbridas orgânico-inorgânico, tais como silsesquioxanos e sílicas solúveis, apresentam espécies espalhadoras cuja origem

é a fração inorgânica. Na Figura 37, pode ser observado o perfil de espalhamento para a sílica Grace 948:



Figura 37: Perfil esférico de espalhamento para a sílica Grace 948.

A região mais clara corresponde ao perfil de espalhamento das espécies inorgânicas presentes na amostra e este perfil esférico indica que a sílica espalha raio-X isotropicamente. Este espalhamento é mais intenso para a sílica comercial do que para a sílica solúvel (não mostrado), que contém grupos orgânicos em sua estrutura. Cabe salientar que o centro do círculo está enegrecido pela utilização de um aparato chamado *beam stop* durante a análise, o qual tem como função atenuar o feixe.

Se as amostras forem analisadas por SAXS com uma distância entre a amostra e detector de 672,48 mm (d_1), menores valores do vetor de deslocamento (q) serão obtidos. Vetores de deslocamento maiores correspondem a estruturas espalhadoras menores, enquanto valores de q menor correspondem a estruturas maiores, podendo ser formadas até mesmo pela aglomeração das partículas menores. Assim, espera-se que em distâncias menores, possam ser observadas espécies com menor raio. A Figura 38 mostra o perfil de intensidade espalhada (I) para SS2 em função do vetor de onda em d_1 :

O pico mostrado no perfil de espalhamento obtido em d_1 para SS2 indica que há uma separação de fases entre segmentos flexíveis e rígidos na sílica solúvel. Os segmentos flexíveis são representados pelos grupos R do trimetóxisilano utilizado na síntese do SS2. Uma distância média entre dois segmentos rígidos, responsáveis pelo espalhamento, pode ser calculada pela Equação 9:

$$d = 2\pi/q_{\text{máx.}} \quad (9)$$

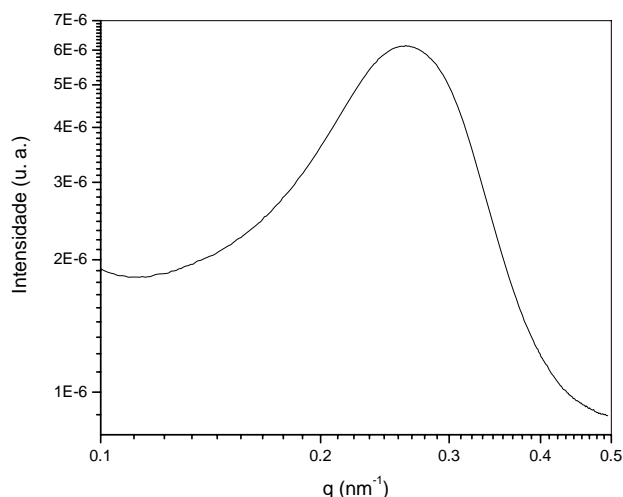


Figura 38: Gráfico de $\log I \times \log q$ para SS2 analisado em d_1 por SAXS.

Considerando-se $q_{\text{máx.}} = 0,26 \text{ nm}^{-1}$, a distância média entre os segmentos espalhadores é igual a 24 nm.

Para a sílica comercial, a sílica modificada com SS2 e o catalisador imobilizado sobre a sílica modificada, os perfis de intensidade espalhada não mostraram diferenças significativas entre si e nenhum pico correspondente à separação de fases foi observado. Possivelmente, os teores de SS2 e de Cp_2ZrCl_2 não são suficientes para modificar o perfil de espalhamento da sílica pura. Além disso, a intensidade de espalhamento da sílica comercial é cerca de 1000 vezes maior do que aquela do SS2.

Para as amostras analisadas por SAXS com uma distância amostra-detector igual a 2285,84 mm (d_2), o vetor de onda corresponde a uma região cujas estruturas responsáveis pelo espalhamento têm dimensões maiores do que aquelas obtidas em d_1 .

O perfil de intensidade espalhada para a amostra SS2 em d_2 não mostra uma lei conhecida de crescimento fractal. A natureza dos fractais requer que estes sejam invariantes com a escala, ou seja, que ocorra um crescimento idêntico em qualquer nível analisado para a estrutura.¹⁰⁰ Essa característica não foi observada para SS2 em d_1 ou d_2 .

Os estudos realizados com SS1 e SS2 mostraram que mesmo para teores tão baixos quanto 0,5% SS1/SiO₂, é possível observar o consumo dos silanóis isolados na superfície da sílica comercial. Isto se deve à grande quantidade de grupos silanóis presentes na sílica solúvel. Estes grupos reagem com os silanóis isolados da sílica ativada e incorporam-se à sua estrutura. No caso do POSS3, a quantidade de grupos Si-OH e C-OH é muito menor e provavelmente, a sílica solúvel está ligada mais fortemente à superfície da sílica comercial

do que o POSS3. Embora não tenha sido realizado um estudo tão detalhado dos sistemas contendo SS1, acredita-se que as interações entre grupos orgânicos e a superfície da sílica comercial ocorra de modo semelhante ao que acontece com o POSS3, já que os grupos orgânicos são os mesmos.

5.2 - Reações de polimerização:

5.2.1 *Sistemas contendo silsesquioxanos*

Os silsesquioxanos foram utilizados em reações de polimerização de etileno com o objetivo de verificar seu desempenho como suporte solúvel e como modificador da sílica em catalisadores metallocênicos suportados. Visto que os silsesquioxanos em estudo são compostos volumosos e possuem vários heteroátomos doadores de elétrons nos grupos orgânicos ligados aos silícios, foi levantada também a possibilidade de que poderiam desempenhar algumas das funções atribuídas aos cocatalisadores. Os cocatalisadores têm como funções: (i) gerar as espécies catalíticas ativas, (ii) estabilizar estas espécies e (iii) descontaminar o meio reacional.¹⁰¹

A primeira função do cocatalisador está relacionada à abstração do cloro e alquilação do metalloceno. Embora a hidroxila do grupo R do silsesquioxano possa reagir com o metalloceno, conforme mostrado na Equação 4, é improvável que uma espécie catalítica ativa seja formada somente com a adição do POSS, visto que o silsesquioxano não pode promover reações de alquilação no catalisador. Esta é uma etapa importante para que a espécie ativa possa ser gerada, pois é na ligação metal-carbono que o monômero será inserido na cadeia polimérica. Esta função não pode, portanto, ser desempenhada pelos silsesquioxanos.

Com relação à segunda função do cocatalisador, a estrutura volumosa do POSS poderia estabilizar a espécie ativa se esta tivesse sido previamente gerada por um alquilalumínio comumente utilizado na ativação de catalisadores Ziegler-Natta, como por exemplo trietilalumínio (TEA) ou triisobutilalumínio (TIBA). Os alquilaluminios são bons agentes de alquilação, mas não são tão volumosos como o metilaluminoxano (MAO), que além de gerar, também estabilizam as espécies ativas. Do ponto de vista econômico, seria um grande avanço se um alquilalumínio comum pudesse substituir o MAO. A segunda função poderia ser desempenhada pelo silsesquioxano.

Quanto à terceira função, os cocatalisadores, que são ácidos de Lewis, reagem com a umidade do meio reacional, dando condições para que as espécies ativas possam ser

geradas no meio. Os átomos de Al (+ δ) dos cocatalisadores reagem com o oxigênio (- δ) da água, gerando óxidos e/ou hidróxidos no meio reacional. Os silsesquioxanos apresentam um grande número de sítios com caráter básico na estrutura do grupo R e não podem capturar a umidade. Portanto, também não podem desempenhar esta função atribuída aos cocatalisadores.

Baseado na discussão acima, somente a função de estabilização das espécies catalíticas ativas poderia ser atribuída aos silsesquioxanos. Assim, reações de polimerização foram realizadas utilizando-se TEA como cocatalisador e razão Al/Zr = 1000. Os sistemas catalíticos testados foram: *in situ* (adição do POSS3 ao reator) e suportado (metalloceno imobilizado sobre a sílica funcionalizada com POSS3). Nenhum dos sistemas apresentou atividade catalítica em polimerização de etileno, indicando que a combinação TEA/silsesquioxano não substitui o MAO.

Visto que a substituição do MAO por TEA/POSS3 não apresentou os resultados esperados, foi investigada a possibilidade de reduzir a quantidade de MAO. Os sistemas contendo POSS3 foram testados em reações de polimerização de etileno com diferentes razões Al/Zr, mas pressão e temperatura constantes. A Figura 39 mostra a atividade catalítica obtida para os diferentes sistemas:

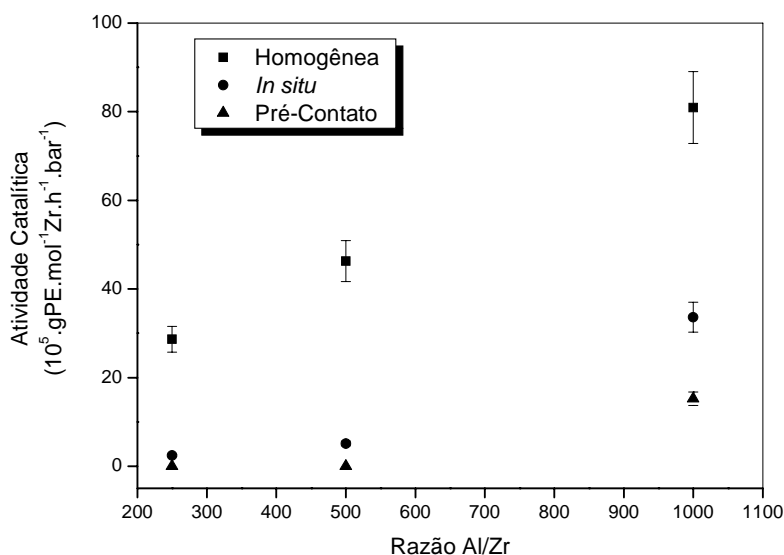


Figura 39: Atividade catalítica em função da razão Al/Zr (MAO) para os diferentes sistemas catalíticos ($n_{\text{Zr}} = 3 \times 10^{-6}$ mol, $P = 1,6$ bar, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 30$ min, $V = 300$ mL). Foi utilizado POSS3a.

Comparando-se os sistemas catalíticos com a mesma razão Al/Zr, observa-se que as atividades catalíticas dos sistemas pré-contato e *in situ* sofrem uma redução significativa com relação ao catalisador homogêneo, indicando um efeito negativo do POSS3 quando em contato com o catalisador metalocênico.

A Figura 39 mostra também que a redução da razão Al/Zr causa uma diminuição na atividade catalítica para todos os sistemas. Durante a reação de polimerização, as espécies catalíticas ativas sofrem reações de desativação e um excesso de MAO é necessário para reativar e estabilizar estas espécies.¹⁰² O sistema *in situ* testado com razão Al/Zr = 1000 apresenta aproximadamente a mesma atividade catalítica que o catalisador homogêneo testado com razão Al/Zr = 250. Isto significa que este sistema necessita pelo menos quatro vezes a quantidade de MAO para alcançar a atividade catalítica de um catalisador homogêneo. Este resultado indica que o POSS3 não atua como um agente de estabilização e não pode substituir o MAO, ou parte dele, em reações de polimerização.

Os polímeros foram caracterizados por GPC (Chile) e por DSC (Brasil). A Tabela 16 mostra as propriedades obtidas para os polietilenos:

Tabela 16: Propriedade dos polímeros obtidos com o catalisador homogêneo e para sistemas contendo POSS3 com diferentes razões Al/Zr. Foi utilizado POSS3a.

Método	Razão Al/Zr	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)	χ _c (%)
<i>(n-BuCp)₂ZrCl₂</i>	250	217	1,8	134	68
	500	166	2,8	133	74
	1000	173	2,1	134	70
<i>In situ</i>	250	200	3,2	133	61
	500	143	3,4	136	71
	1000	110	2,3	131	67
Pré-contato	1000	251	2,8	134	63

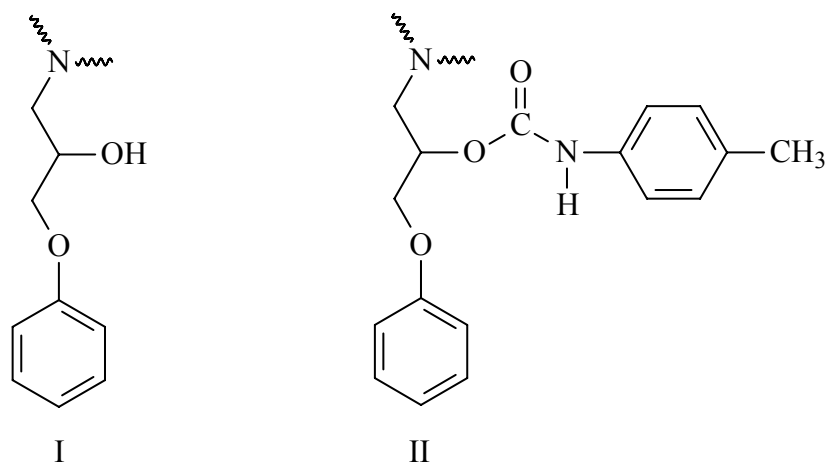
A Tabela 16 mostra uma redução significativa na massa molar dos polímeros obtidos pelo método *in situ* com o aumento da razão Al/Zr. Isso ocorre possivelmente devido ao aumento na taxa de terminações por transferência de cadeia para o cocatalisador. Estas reações de transferência para o cocatalisador competem com as reações de

terminação por eliminação- β , predominantes nos sistemas metallocênicos. Em trabalhos realizados anteriormente por nosso grupo de pesquisa, utilizando-se o catalisador (*n*-BuCp)₂ZrCl₂ imobilizado sobre sílicas modificadas com MAO, foi observado que polímeros obtidos com Razão Al/Zr=500 de MAO externo apresentaram massa molar maior do que aqueles obtidos com razão Al/Zr=2000.²⁰Erro! Fonte de referência não encontrada.

O valor da polidispersão próximo a 2 é característico de polímeros sintetizados com catalisadores metallocênicos e indica a sua natureza de sítio único. Um pequeno alargamento na curva de GPC dos polímeros obtidos pelo método *in situ* com razão Al/Zr = 250 e 500 foi observada.

A temperatura de fusão obtida para os polímeros foi 131-136°C e é característica de polietilenos de alta densidade (PEAD). Os polímeros também apresentaram alta cristalinidade das cadeias poliméricas (> 60%).

Os silsesquioxanos cujos grupos R foram modificados pela reação das hidroxilas com *p*-toluil-isocianato (PTI) também foram testados em reações de polimerização. Nos silsesquioxanos modificados, metade (POSS2) ou todas (POSS1) as hidroxilas do grupo R foram funcionalizadas, resultando nos grupos N-(*p*-toluil)uretano. O Esquema XXIX mostra parte dos grupos orgânicos que caracterizam os silsesquioxanos POSS3 (I) ou POSS1 (II).



Esquema XXIX

A Figura 40 mostra a atividade catalítica para os sistemas pré-contato e *in situ*:

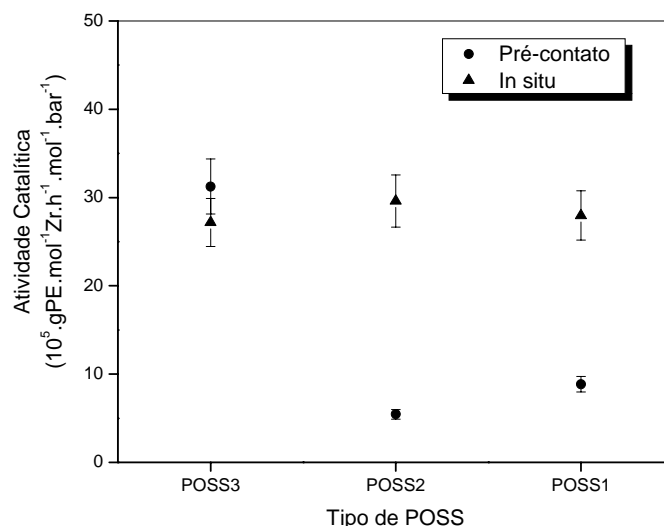


Figura 40: Atividade catalítica em função do tipo de silsesquioxano para diferentes métodos de contato entre POSS e catalisador ($n_{Zr} = 3 \times 10^{-6}$ mol, $P = 1,6$ bar, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 30$ min, razão Al/Zr = 1000, $V = 300$ mL). Foi utilizado POSS3b.

A Figura 40 mostra que os sistemas catalíticos contendo POSS3 apresentam as maiores atividades catalíticas com respeito aos sistemas contendo outros silsesquioxanos. Outra observação é que a atividade catalítica mantém-se aproximadamente constante para todos os sistemas catalíticos *in situ*, mas diminui acentuadamente para o sistema pré-contato contendo POSS1 e POSS2.

É possível que no sistema *in situ* a polimerização inicie imediatamente, não dando tempo para desativar a espécie catalítica. Por este método, o silsesquioxano é adicionado ao reator seguido pela adição do MAO. O cocatalisador poderia reagir com o silsesquioxano, impedindo-o de desativar o catalisador e mantendo assim, a atividade catalítica. No sistema pré-contato, o catalisador é colocado em contato direto com o silsesquioxano. Ao contrário do POSS3, o POSS1 e o POSS2 possuem os grupos R modificados com *p*-toluil-isocianato. Essa modificação representa o acréscimo de grupos funcionais que não estão presentes no POSS3 e estes grupos poderiam estar interagindo com o catalisador, evitando assim a interação entre a espécie ativa e o monômero durante a polimerização pelo método pré-contato.

Outra possibilidade de explicar a diminuição da atividade catalítica do sistema pré-contato com POSS1 e POSS2 está relacionada ao efeito estérico do silsesquioxano. No POSS1 e POSS2, os grupos R são mais volumosos devido à substituição da hidroxila por

N-(*p*-toluol)uretano. Como discutido anteriormente, o catalisador interage eletronicamente com o silsesquioxano e o aumento do volume dos grupos R poderia representar também um impedimento estérico ao sítio ativo para o monômero. As interações são mais prováveis para o sistema pré-contato, o que explicaria a diminuição da atividade catalítica para os sistemas contendo POSS1 e POSS2. A Tabela 17 mostra as propriedades dos polímeros determinadas por GPC e DSC no Brasil:

Tabela 17: Propriedades dos polímeros obtidos com diferentes silsesquioxanos (Razão Al/Zr = 1000). Foi utilizado POSS3b.

Método	Silsesquioxano	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)	χ _c (%)
<i>(n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	-	143	1,7	134	70
	POSS1	164	2,2	133	74
	POSS2	205	2,4	134	67
<i>In situ</i>	POSS3	216	1,9	134	59
	POSS1	105	2,2	133	59
	POSS2	143	2,5	132	67
Pré-contato	POSS3	240	1,9	134	65

A massa molar dos polímeros obtidos com os sistemas *in situ* e pré-contato é maior do que aquela obtida para o polímero produzido com o catalisador homogêneo. Isto sugere que o metaloceno pode estar suportado sobre o silsesquioxano, do ponto de vista da interação metal-hidroxila do grupo R, conforme foi discutido na seção 5.1.3. Esta interação é possível para o POSS3 e em menor extensão para o POSS2, que também possui hidroxilas nos grupos R. A possibilidade de desativação dos sítios catalíticos pelos silsesquioxanos é maior no sistema pré-contato. Embora em teoria a massa molar não esteja diretamente relacionada à atividade catalítica, a rápida desativação dos sítios catalíticos para alguns sistemas poderia levar à produção de polímeros com massa molar menor do que o esperado.

As polidispersões apresentadas na Tabela 17 são características de polímeros obtidos com catalisadores metalocênicos. Entretanto, polímeros obtidos com os sistemas contendo POSS1 e POSS2 apresentam uma polidispersão maior do que aqueles obtidos por

outros sistemas, sugerindo a existência de uma maior heterogeneidade de sítios catalíticos. As temperaturas de fusão e cristalinidades são características para polietilenos de alta densidade.

Dados da literatura mostram que a atividade catalítica dos metallocenos é maior quando suportados sobre a sílica previamente modificada com MAO, organossilanos ou boranos, com relação aos catalisadores suportados diretamente sobre a sílica. Neste trabalho, a influência dos silsesquioxanos foi avaliada também no seu uso como modificadores da sílica em catalisadores metallocênicos suportados. A Figura 41 mostra a atividade catalítica do $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado sobre sílica funcionalizada com POSS3 comparada aos sistemas *in situ* e pré-contato:

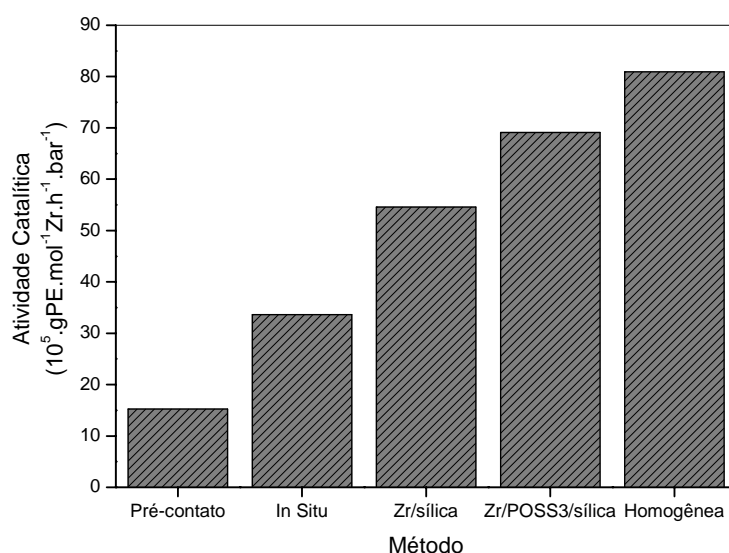


Figura 41: Atividade catalítica para os diversos sistemas ($n_{\text{Zr}} = 3 \times 10^{-6}$ mol, $P = 1,6$ bar, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 30$ min, razão $\text{Al/Zr} = 1000$, $V = 300$ mL). Foi utilizado POSS3a.

A atividade do catalisador homogêneo é maior do que aquela apresentada por outros sistemas, enquanto as atividades dos sistemas *in situ* e pré-contato são muito menores. Embora a atividade dos catalisadores suportados também seja menor do que a atividade do sistema homogêneo, observa-se que é maior quando a sílica é previamente modificada com silsesquioxano. Em um sistema homogêneo, todas as moléculas do catalisador são potencialmente ativas para polimerização, enquanto em um sistema suportado, uma quantidade muito menor do precursor pode ser fixada sobre o suporte, sendo que muitas das espécies geradas são inativas para polimerização.¹⁰³

Os catalisadores suportados sobre sílica modificada com POSS1, POSS2 e POSS3 foram testados em reações de polimerização de etileno com diferentes pressões. Os experimentos foram realizados no Chile em reator metálico Parr 1L. As produtividades obtidas para os catalisadores suportados e homogêneos estão mostradas na Figura 42:

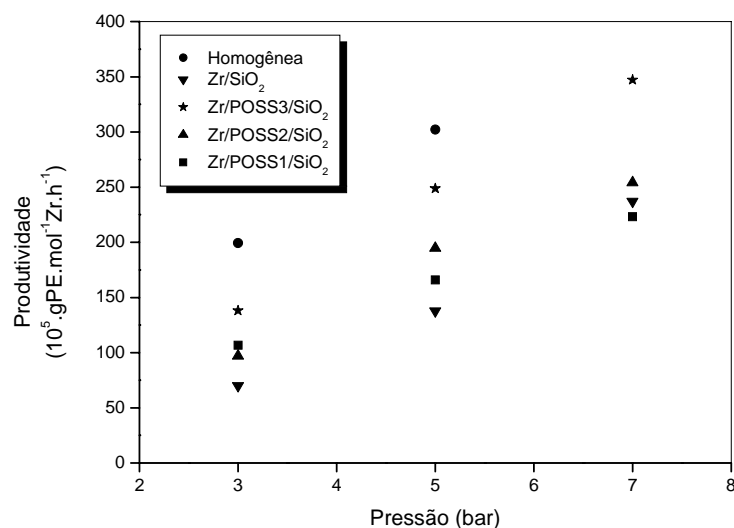


Figura 42: Produtividade em função da pressão de etileno nas reações de polimerização dos catalisadores suportados sobre sílicas modificadas com diferentes silsesquioxanos ($n_{\text{Zr}} = 3 \times 10^{-6}$ mol, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 30$ min, razão Al/Zr = 1500, $V = 450$ mL). Foi utilizado POSS3b.

A Figura 42 mostra que a produtividade é proporcional à pressão de monômero no meio reacional. A produtividade do catalisador homogêneo é maior do que aquela obtida com os catalisadores suportados, sendo que os sistemas catalíticos cuja sílica foi previamente modificada com silsesquioxanos apresentaram maior produtividade. O silsesquioxano impregnado na superfície da sílica parece ter um efeito positivo na produtividade com relação ao catalisador imobilizado diretamente sobre sílica. Nos resultados de XPS, o catalisador suportado sobre sílica modificada com POSS3 apresentou duas espécies de Zr (183,0 e 180,0 eV), enquanto o catalisador suportado sobre a sílica apresentou apenas uma espécie (182,4 eV). As hidroxilas são os prováveis sítios de fixação do metaloceno sobre o silsesquioxano e POSS3 apresenta um maior número destas hidroxilas do que POSS1 e POSS2. Observa-se que os catalisadores suportados sobre sílicas modificadas com POSS1 e POSS2 apresentam produtividade menor que o sistema contendo POSS3.

Os silsesquioxanos também poderiam estar atuando como espaçadores na superfície, visto que são volumosos e poderiam afastar as espécies catalíticas, evitando reações de desativação bimolecular entre dois centros metálicos eletro-deficientes. As reações de desativação bimolecular são comuns em catalisadores metalocênicos homogêneos, cujas espécies catalíticas ativas possuem apenas 14 elétrons.^{104,105} Outra especulação está relacionada à exposição das espécies ativas no meio reacional (tolueno). Os grupos orgânicos conferem solubilidade aos silsesquioxanos, o que poderia melhorar a dispersão das partículas de catalisador suportado no meio reacional e expor mais as espécies catalíticas.

Além do efeito eletrônico, o efeito estérico dos grupos R do silsesquioxano também pode estar atuando. A mobilidade do grupo orgânico aumenta conforme se afasta da ligação Si-C das estruturas poliédricas do silsesquioxano.⁴⁹ Esta mobilidade pode dificultar a aproximação do monômero e diminuir a taxa de propagação da cadeia polimérica. De modo geral, a atividade catalítica dos polímeros apresenta a seguinte ordem: POSS3 > POSS2 ~ POSS1. Esta seqüência tem relação inversa com o tamanho dos grupos R do silsesquioxano. Parece que, quanto maior o tamanho do grupo R, maior também é o efeito estérico destes ligantes.

A caracterização dos polímeros foi realizada no Chile. As propriedades dos polietilenos estão mostradas na Tabela 18:

Na Tabela 18, é possível observar que o catalisador homogêneo apresenta massa molar menor do que aquela obtida para os sistemas suportados. Nos catalisadores heterogêneos, o suporte atua como um ligante volumoso, dificultando as reações de terminação das cadeias. Assim, a massa molar do polímero costuma ser maior para os catalisadores suportados. Para os sistemas suportados da Tabela 18, observa-se que a massa molar dos polímeros não variou significativamente com a modificação da sílica. Também não variou com as diferentes pressões de etileno utilizadas nas reações de polimerização.

A polidispersão estreita é característica de polímeros obtidos com catalisadores metalocênicos e a temperatura de fusão, característica de polietilenos de alta densidade. A cristalinidade apresentada pelos polímeros é alta, especialmente para o polímero obtido com o catalisador homogêneo.

Tabela 18: Propriedade dos polímeros obtidos com os catalisadores homogêneos e suportados testados em reações de polimerização com diferentes pressões (reator metálico).

Método	Pressão (bar)	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)	χ _c (%)
Homogênea	3,0	328	2,2	136	75
	3,0	429	1,9	137	54
	5,0	408	1,9	137	66
Zr/SiO ₂	7,0	415	1,9	138	67
	3,0	424	2,0	-	-
Zr/POSS1/SiO ₂	5,0	382	2,0	-	-
	7,0	-	-	-	-
	3,0	426	1,8	-	-
Zr/POSS2/SiO ₂	5,0	400	2,0	-	-
	7,0	-	-	139	59
	3,0	444	1,8	139	67
Zr/POSS3/SiO ₂	5,0	409	1,8	138	62
	7,0	418	1,8	139	63

Os resultados apresentados até agora demonstram que interações significativas ocorrem entre o metaloceno e silsesquioxano. Os grupos orgânicos volumosos do silsesquioxano, contendo heteroátomos e grupos fenóxi, exercem efeitos estéricos e eletrônicos que influenciam na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros. A influência de grupos coordenantes presentes nos silsesquioxanos foi verificada pela adição de benzofenona, tetrahydrofurano, etanolamina ou uma quantidade maior de POSS3 em reações de polimerização *in situ* com razão Al/Zr = 1000. Estas substâncias apresentam grupos funcionais (-OH, -O-, C=O, -NH₂) que também estão presentes nos silsesquioxanos e podem coordenar-se ao centro metálico (Zr) do metaloceno. Os resultados obtidos para reações de polimerização homogênea, *in situ* com POSS1 e *in situ* com POSS3 foram adicionados à Tabela 19 para efeito de comparação:

Tabela 19: Atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos com a adição de substâncias contendo grupos funcionais coordenantes.

Substância	Atividade Catalítica ($10^5 \text{gPE} \cdot \text{mol}^{-1} \text{Zr} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	T_m (°C)	χ_c (%)
(<i>n</i>-BuCp)₂ZrCl₂	80,92	143	1,7	134	70
POSS1 (6,0 μmol)	27,97	164	2,2	133	74
POSS3 (0,01 mmol)	27,18	216	1,9	134	59
3 x POSS3 (0,03 mmol)	0	-	-	-	-
Benzofenona (0,2 mmol)	33,16	116	2,2	133	80
Tetrahidrofurano (12,3 mmol)	0	-	-	-	-
Etanolamina (17 mmol)	0	-	-	-	-

Como pode ser observada na Tabela 19, a atividade do catalisador homogêneo é pelo menos duas vezes e meia maior do que a atividade catalítica obtida para os sistemas onde grupos coordenantes são adicionados. Para os sistemas onde POSS1 e POSS3 são utilizados, a atividade catalítica é a mesma. Entretanto, se a quantidade de silsesquioxano for triplicada, o sistema não apresenta atividade catalítica. A benzofenona, que apresenta um grupo carbonila, parece ter um efeito menos negativo sobre o catalisador do que os silsesquioxanos, mas quando tetrahidrofurano e etanolamina são adicionados, o catalisador não apresenta atividade catalítica. Deve-se lembrar que o MAO é adicionado ao reator antes do catalisador em reações de polimerização *in situ*. Assim, os grupos funcionais se coordenam ao átomo de alumínio (δ^+) do MAO antes do catalisador, deixando uma quantidade menor de cocatalisador disponível para gerar e estabilizar as espécies

catalíticas. Embora o MAO seja adicionado em excesso com relação ao catalisador (razão Al/Zr = 1000), esta quantidade pode não ser suficiente se considerarmos que parte do MAO foi consumido pelos grupos coordenantes e que razões Al/Zr < 1000 são ineficientes (Figura 39).

Na literatura, são relatadas reações de alquilalúminios e alquilaluminóxanos com substâncias contendo diferentes grupos funcionais.¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ Esses compostos à base de alumínio são ácidos de Lewis utilizados para proteger grupos funcionais presentes em monômeros polares. A reação prévia dos monômeros polares com os organoalúminios garante que o grupo funcional seja preservado ao longo da reação de polimerização, para utilização posterior à síntese do polímero. Boffa e Novak¹⁰⁶ descrevem que monômeros polares contendo éteres e cetonas são fracamente complexados pelo alquilalúminio, bem como aminas terciárias contendo grupos R volumosos. Ao contrário, éteres dialílicos, aminas primárias e secundárias, ésteres, amidas e álcoois necessitam ser previamente protegidos com alquilalúminios para que não reajam com o cocatalisador (MAO) ao longo da reação de polimerização.

Conforme a Tabela 19, o MAO parece estar sendo fortemente complexado pelos grupos coordenantes da etanolamina (OH, NH₂) e do THF (-O-), inibindo a reação de polimerização. Por outro lado, parece ser fracamente complexado pela carbonila da benzofenona. Na verdade, observa-se que a solução no reator apresenta coloração amarela quando o MAO é adicionado ao tolueno contendo a benzofenona, mas perde a coloração quando o catalisador é adicionado. Como a interação MAO-carbonila é fraca, o metalloceno poderia deslocar a benzofenona. Neste caso, o cocatalisador estaria disponível novamente para gerar e estabilizar as espécies ativas do catalisador, dando seguimento à reação de polimerização. Observa-se também que a massa molar, a polidispersão, a temperatura de fusão e a cristalinidade do polímero obtido pelo sistema onde a benzofenona foi adicionada, são muito semelhantes àsquelas observadas para o polímero obtido com o catalisador homogêneo.

5.2.2 Sistemas contendo sílica solúvel

A série de reações de polimerização de etileno que visa estudar o efeito das sílicas solúveis SS1 e SS2 como suportes ou modificadores da sílica Grace 948 foi realizada fazendo-se uso do catalisador metallocênico Cp₂ZrCl₂. A escolha do catalisador e da sílica, diferentes daqueles utilizados no trabalho realizado com os silsesquioxanos, foi baseada na sua disponibilidade no laboratório.

As sílicas solúveis foram sintetizadas a partir de um organosilano e do TEOS, havendo a formação de um produto com maior teor de silanóis disponíveis para fixação do catalisador metalocênico do que o silsesquioxano. A Figura 43 mostra os resultados obtidos para as reações de polimerização realizadas por diferentes métodos:

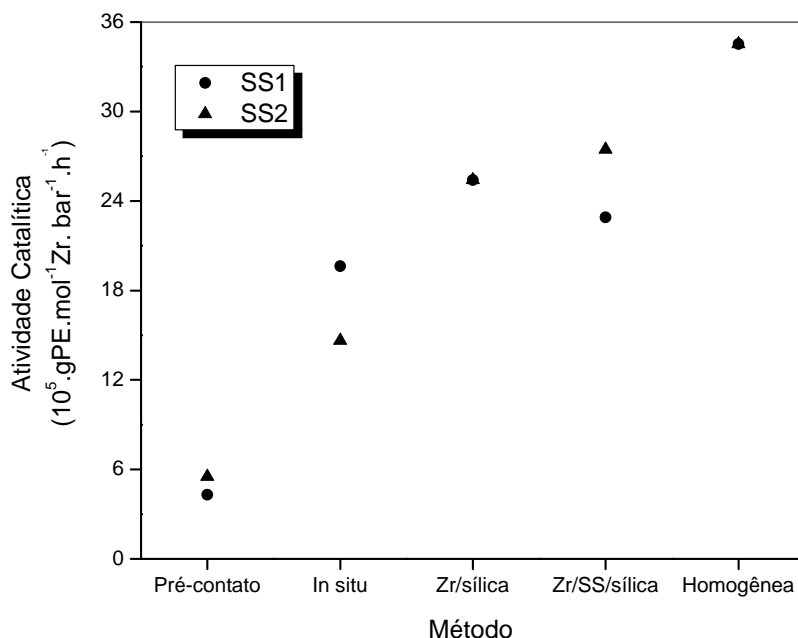


Figura 43: Atividade catalítica obtida para diferentes métodos contendo as sílicas solúveis SS1 e SS2 ($n_{Zr} = 3 \times 10^{-6}$ mol, $P = 1,6$ bar, $T = 60^{\circ}C$, $t = 30$ min, razão $Al/Zr = 1000$, $V = 300$ mL).

A Figura 43 mostra que os sistemas contendo as sílicas solúveis SS1 ou SS2 apresentam atividades catalíticas semelhantes para cada método, o que reforça a idéia de que estas sílicas são muito similares. Assim como ocorre com os sistemas contendo silsesquioxanos, os métodos *in situ* e pré-contato apresentam menor atividade catalítica do que aquele suportado e homogêneo. Apesar de ter uma maior disponibilidade de grupos silanóis para fixação do catalisador, as sílicas solúveis apresentam os mesmos grupos R dos silsesquioxanos, porém dispersos em meio à rede inorgânica resultante das reações de condensação do organosilano com o TEOS. Da mesma forma que ocorre nos sistemas contendo silsesquioxanos, os heteroátomos e fenilas dos grupos R podem se coordenar ao catalisador, no caso de polimerizações por pré-contato, ou ao MAO, como nas polimerizações *in situ*. Em ambos os casos, a adição das sílicas solúveis não parece resultar em uma melhora na atividade catalítica. Para o catalisador suportado sobre sílica

modificada com sílica solúvel, a atividade catalítica é semelhante àquela obtida para o metaloceno imobilizado diretamente sobre sílica.

As propriedades dos polímeros estão mostradas na Tabela 20:

Tabela 20: Propriedades dos polímeros obtidos a partir de sistemas catalíticos contendo SS1 ou SS2 (Razão Al/Zr = 1000).

Método	SS	M _w (kg/mol)	M _w /M _n (kg/mol)	T _m (°C)	χ _c (%)
Pré-contato	SS1	87	1,9	133	66
	SS2	76	1,9	133	46
<i>In situ</i>	SS1	111	3,0	132	72
	SS2	92	2,7	-	-
Zr/SS/sílica	SS1	229	2,4	-	-
Homogênea	-	138	2,3	133	45

Observa-se que os polímeros obtidos pelos métodos pré-contato e *in situ* apresentam massa molar menor do que aquele obtido com o catalisador Cp₂ZrCl₂. Este resultado indica que as sílicas solúveis não atuam como suportes para o catalisador metalocênico nestes sistemas. O metaloceno parece atuar conforme sua natureza homogênea, mas gerando espécies catalíticas menos ativas, o que poderia se refletir na massa molar do produto. De modo geral, observa-se que os polímeros obtidos com os sistemas contendo SS1 apresentam massa molar maior do que aquele sintetizado com SS2. Como esperado, o sistema catalítico cujo metaloceno foi imobilizado sobre a sílica modificada com SS1 apresenta massa molar maior do que o polímero obtido com o catalisador homogêneo.

A polidispersão é característica de polímeros obtidos com catalisadores homogêneos, enquanto a temperatura de fusão é característica de polietileno linear de alta densidade.

O sistema catalítico *in situ* foi testado também em reações de polimerização com diferentes razões Al/Zr. As atividades catalíticas estão mostradas na Figura 44:

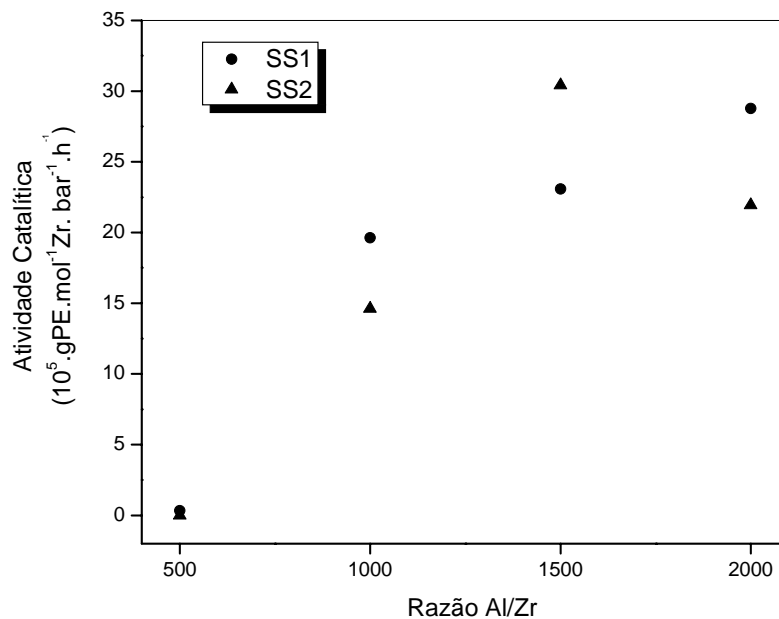


Figura 44: Atividade catalítica para os sistemas *in situ* com razão Al/Zr variável ($n_{Zr} = 3 \times 10^{-6}$ mol, $P = 1,6$ bar, $T = 60^{\circ}C$, $t = 30$ min, $V = 300$ mL).

A Figura 44 mostra que o sistema com razão Al/Zr = 500 praticamente não apresenta atividade catalítica, sendo que uma razão Al/Zr maior do que 1000 é necessária para garantir a atividade catalítica. Devido à natureza homogênea do catalisador metalocênico, uma grande quantidade de MAO é necessária para ativar e estabilizar as espécies ativas. Possivelmente, parte do MAO está comprometida com a função de *scavenger* no sistema *in situ*, o que tem por objetivo reduzir o efeito dos grupos R da sílica solúvel sobre o catalisador.

As propriedades dos polímeros obtidos com o sistema *in situ* e diferentes razões Al/Zr estão mostradas na Tabela 21:

Tabela 21: Propriedades dos polímeros obtidos com o sistema *in situ* e razão Al/Zr variável.

Razão Al/Zr	SS	M _w (kg/mol)	M _w /M _n (kg/mol)	T _m (°C)	χ _c (%)
500	SS1	173	10,3	-	-
1000	SS1	111	3,0	132	72
	SS2	92	2,7	-	-
1500	SS1	88	2,6	-	-
	SS2	87	2,2	-	-
2000	SS1	93	2,0	132	39
	SS2	56	2,6	130	58

A Tabela 21 mostra que, de modo geral, a massa molar diminui à medida que a razão Al/Zr aumenta. Como discutido anteriormente para o sistema contendo silsesquioxano, o MAO atua como agente de transferência de cadeia, resultando em uma diminuição da massa molar do produto.

O polímero obtido com razão Al/Zr = 500 apresenta uma larga distribuição de massa molar. Para esta razão Al/Zr, a quantidade de MAO não parece ser suficiente para desempenhar todas as funções que lhe são atribuídas com relação ao sistema *in situ*: anular o efeito dos grupos R da sílica solúvel, gerar e estabilizar as espécies ativas. Dessa forma, espécies catalíticas com diferentes estabilidades poderiam estar gerando polímeros com diferentes massas molares, o que resulta em um alargamento da polidispersão. Além disso, não se deve descartar a possibilidade de que teores residuais do sistema catalítico possam estar interferindo na análise, já que a atividade catalítica é muito pequena para este sistema com razão Al/Zr = 500.

A sílica solúvel SS2 foi submetida a um tratamento térmico com o intuito de remover parte das impurezas presentes. A eficiência deste tratamento pode ser verificada pela atividade catalítica e as propriedades do produto em reações de polimerização *in situ* com razões Al/Zr = 1000 e 1500, mostradas na Tabela 22:

Tabela 22: Efeito do tratamento térmico da sílica solúvel SS2 (60°C, vácuo, 1 h).

Razão Al/Zr	Tratamento	Atividade Catalítica ^a	M _w (kg/mol)	M _w /M _n	T _m (°C)	χ _c (%)
1000	Não	14,63	92	2,6	-	-
	Sim	21,26	365	2,6	131	50
1500	Não	30,40	87	2,2	-	-
	Sim	33,07	110	2,8	131	56

^a(10⁵gPE.mol⁻¹Zr.h⁻¹.bar⁻¹)

Os resultados da Tabela 22 mostram que o tratamento térmico realizado na sílica solúvel SS2 resulta em uma maior atividade catalítica, especialmente para aquele com razão Al/Zr = 1000. Isto sugere que o tratamento térmico foi eficiente na eliminação de impurezas. A massa molar dos polímeros também aumentou para os sistemas cuja sílica solúvel foi tratada. O sistema *in situ* com razão Al/Zr = 1000 teve um aumento significativo da massa molar, indicando inclusive que o metaloceno possa ter se fixado sobre a sílica solúvel.

6. CONCLUSÕES

Os silsesquioxanos contendo grupos orgânicos ramificados e volumosos foram avaliados como suportes para catalisadores metalocênicos e como agentes de modificação da sílica. A utilização destes híbridos orgânico-inorgânicos como suporte resultou em uma baixa atividade catalítica quando avaliados em reações de polimerização *in situ* e pré-contato. Nas reações de polimerização *in situ*, parte do MAO utilizado como cocatalisador é consumido por interações com o silsesquioxano. No caso do método pré-contato, o catalisador interage com os grupos orgânicos do silsesquioxano inibindo as reações de polimerização, especialmente para os sistemas contendo POSS1 e POSS2. Por outro lado, a utilização de silsesquioxanos como agentes de modificação da sílica mostra um efeito positivo na atividade catalítica com relação ao catalisador imobilizado diretamente sobre a sílica.

A caracterização dos sistemas catalíticos por um conjunto de técnicas complementares permitiu obter informações importantes a respeito das interações do catalisador com o suporte ou o suporte modificado. A imobilização do metaloceno sobre POSS3 ocorre através da ligação do catalisador com o álcool dos grupos orgânicos do silsesquioxano. Além disso, o metaloceno pode também receber densidade eletrônica dos heteroátomos presentes no grupo orgânico. A caracterização de sílicas modificadas mostra que os silsesquioxanos fixam-se sobre a superfície por ligações covalentes e ligações de hidrogênio entre os grupos orgânicos e os silanóis do suporte. A caracterização do catalisador imobilizado sobre a sílica modificada mostra que o metaloceno pode se fixar tanto sobre a sílica quanto sobre o silsesquioxano. O aumento da atividade catalítica do sistema suportado parece estar relacionado com a presença de uma espécie catalítica majoritária observada por diversas técnicas de caracterização.

Os estudos realizados com SS1 e SS2 mostram que as sílicas solúveis são potencialmente mais eficientes do que os silsesquioxanos como suportes, devido ao maior número de grupos silanóis para fixação dos catalisadores metalocênicos. Entretanto, as sílicas solúveis devem ser submetidas a tratamento térmico para eliminação de impurezas, garantindo maior atividade catalítica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Razavi, C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, *Chimie/Chemistry*, 3 (2000) 615.
2. W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 980 (1998) 1413.
3. K. Soga, T. Shieno, *Progr. Polym. Sci.*, 22 (1997) 1503.
4. H.H. Britzinger, D. Fisches, R. Mülhaupt, B. Rieges, R.M. Waymouths, *Angew. Chem. (at. Ed. Engl.)*, 34 (1995) 1143.
5. G.G. Hlatky, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1347.
6. R. Duchateau, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3525.
7. J.R. Severn, J.C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.* 105 (2005) 4073.
8. H.G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1205.
9. E. Zurek, T. Ziegler, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 107.
10. B.A. Morrow, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 57A, (1990) A161.
11. H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 17 (1978) 31.
12. P. Serp, P. Kalck, R. Feurer, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3085.
13. A. Taguchi, F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 77 (2005) 1.
14. G. Kickelbick, *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization and Applications*, Wiley –VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007, cap. 1.
15. M. Jezequel, V. Dufauld, M.J.R.-Garcia, F.C.-Hermosilla, U. Neugebauer, G.P. Nicolai, F. Lefebvre, F. Bayard, J. Corker, S. Fiddy, J. Evans, J.-P. Broyer, J. Malinge, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 3520.
16. Y.S. Ko, T.K. Han, J.W. Park, S.I. Woo, *Macromol. Rapid. Commun.*, 17 (1996) 749.
17. F.D. Silveira, M.C. Forte, J.H.Z. Santos, F.C. Stedile, J.J. Zacca, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 10 (2000) 42.
18. Y. Yuan, L. Wang, L. Feng, K. Xu, J. Shen, *Eur Polym. J.*, 38 (2002) 2125.
19. J.H.Z. dos Santos, C. Krug, M.B. Rosa, F.C. Stedile, J. Dupont, M.C. Forte, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 139 (1999) 199.
20. D. Bianchini, K.M. Bichinho, J.H.Z. Santos, *Polymer*, 43 (2002) 2937.
21. J.H.Z. Santos, P.P. Greco, F.C. Stedile, J. Dupont, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 154 (2000) 103.
22. S. Charoenchaidet, S. Chavadej, E. Gulari, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 3520 (2002) 1.
23. K.-S. Lee, C.-G. Oh, J.-H. Yim, S.-K. Ihm, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 159 (2000) 301.
24. P.P. Pescarmona, T. Maschmeyer, *Aust. J. Chem.*, 54 (2001) 583.

25. C. Doux., K.C.Aw, M. Niewoudt, W. Gao, *Microelec. Eng.* 83 (2006) 387.
26. J. Zeng, S. Kumar, S. Iver, D.A. Schiraldi, R.I. Gonzalez, *High Performance Polymers* 17 (2005) 403.
27. H. Fong, S.H. Dickens, G.M. Flaim, *Dental Mater.*, 21 (2005) 520.
28. R.Y. Kannan, H.J. Salacinski, J. De Groot, I. Clatworthy, L. Bozec, M. Horton, P.E. Butler, A.M. Seifalian, *Biomacromol.* 7 (2006) 215.
29. A. Tsuchida, C. Bolln, F.G. Sernetz, H. Frey, R. Mülhaupt, *Macromol.* 30 (1997) 2818.
30. L. Zheng, R.J. Farris, E.B. Coughlin, *Macromol.* 34 (2001) 8034.
31. R.A. Quijada, R. Rojas, A. Narvaez, L. Alzamora, J. Retuert, F.M. Rabagliati, *Appl. Catal. A*, 166 (1998) 207.
32. M.F.V. Marques, C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro, S.M.C. Menezes, F.M.B. Coutinho, *Macromol. Chem. Phys.*, 198 (1997) 3709.
33. T. Arai, H.T. Ban, T. Uozumi, K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.*, 198 (1997) 229.
34. P.J. Tait.; R. Ediati, In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Kaminsky, W., Ed., Springer, Heidelberg, 1999, p. 307.
35. G.B. Galland, J.H.Z. dos Santos, F.C. Stedile, P.P. Greco, A.D. Campani, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 210 (2004) 149.
36. M.L. Ferreira, P.P. Greco, J.H.Z dos Santos, D.E. Damiani, *J. Mol. Catal. A: Chem*, 172 (2001) 97.
37. J.H.Z. dos Santos, H.T.Ban, T. Teranishi, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 158 (2000) 541.
38. J.H.Z. dos Santos, H.T. Ban, T. Teranishi, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *Appl. Catal. A*, 220 (2001) 287.
39. C. Janiak, B. Rieger, *Angew Makromol. Chem.*, 47 (1994) 215.
40. F.C. Franceschini, T.T. da R. Tavares, P.P. Greco, D. Bianchini, F.C.Stedile, G.B Galland, J.H.Z. Santos, J.B.P. Soares, *J. Mol. Catal A: Chem*, 202 (2003) 127.
41. F. Dalannay, B. Delmon, in *Characterization of Heterogeneous Catalysts*, F. Delannay (Ed.), Marcel Dekker, New York, USA, 1984, cap. 1.
42. E. Goormaghtigh, V. Raussens, J.-M. Ruyschaert, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1422 (1999) 105.
43. J. Mink, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, J.M. Chalmers, P.R. Griffiths (Eds.), v. 2, John Wiley & Sons, 2002.
44. E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, John Wiley & Sons, 2005, Chapter 1.

45. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 6^a Edition, 1998, cap 17.
46. R.S. Macomber, *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 1998, Cap 15.
47. F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, *Recent Res. Devel. Vacuum Sci. & Tech.*, 2 (2000) 267.
48. F. Silveira, G.P. Pires, C.F. Petry, D. Pozebon, F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, A. Rigacci, *J. Mol. Catal A: Chem.*, 265 (2007) 167.
49. D.P. Fasce, R.J.J. Williams, F. Méchin, J.P. Pascault, M.F. Llauro, R. Pétiard, *Macromol.*, 32 (1999) 4757.
50. D.P. Fasce, I.E. dell'Erba, R.J.J. Williams, *Polymer*, 46 (2005) 6619.
51. E. Maslowsky, K. Nakamoto, *Appl. Spectrosc.*, 25 (1971) 187.
52. G. Balducci, L. Bencivenni, G. de Rosa, R. Gigli, B. Martini, S.N. Cesaro, *J. Mol. Struct.*, 64 (1980) 163.
53. P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert, T.R. Spalding, R.C. Srivastava, *J. Chem. Soc.*, (A) (1969) 2106.
54. F. Rocquet, L. Berreby, J.P. Marsault, *Spectrochim. Acta, Part A*, 29 (1972) 1101.
55. E. Diana, R. Rossetti, P.L. Stanghellini, S.F.A. Kettle, *Inorg. Chem.*, 36 (1997) 382.
56. E. Samuel, R. Ferner, M. Bigorgne, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 881.
57. P.M. Druce, B.M. Kingston, M.F. Lappert, R.C. Srivastava, M.J. Fraser, W.E. Newton, *J. Chem. Soc.*, (A) (1969) 2814.
58. A. van der Pol, J.C.P. van Heel, R.H.A.M. Meijers, R.J. Meier, M. Kranenburg, *J. Organomet. Chem.*, 651 (2002) 80.
59. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 3rd edition, Academic Press, London, UK, 1990.
60. B.A. Rozenberg, *Adv. Polym. Sci.*, 75 (1986) 113.
61. I.E. dell'Erba, D.P. Fasce, R.J.J. Williams, R. Erra-Balsells, Y. Fukuyama, H. Nonami, *Macromol. Mater. Eng.* 289 (2004) 315.
62. M.J.D. Low, J.A. Cusumano, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 3906.
63. J. Datka, B. Gil, J. Weglarski, *Microporous Mesoporous Mater.*, 21 (1998) 75.
64. R. Moses, L.M. Wier, J.C. Lennox, H.O. Finklea, J.R. Lenhard, R.W. Murray, *Anal. Chem.*, 50 (1978), 576.
65. C.V. Stephenson, W.C. Coburn Jr., W.S. Wilcox, *Spectrochim. Acta*, 17 (1961) 933.
66. A. Vazquez, D. Bentaleb, R.J.J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.* 43 (1991) 967.
67. J. Berger, F. Lohse, *Eur. Polym. J.*, 21 (1985) 435.

68. E. Smith, G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy – A Practical Approach*, John Wiley & Sons, West Sussex, UK, 2005.
69. J.M. Chalmers, P.R. Griffiths, *Handbook of Vibrational Spectroscopy - Sample Characterization and Spectral Data Processing*, vol. 3, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2002.
70. P. Eisenberg, J.C. Lucas, R.J.J. Williams, *Macromol. Symp.*, 189 (2002) 1.
71. T.W.G. Solomons, *Organic Chemistry*, sixth ed., John Wiley & Sons, New York, USA, 1996, cap.14.
72. G.B. Galland, M. Seferin, R. Guimarães, J.A. Rohrmann, F. C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 189 (2002) 233.
73. D.J. Cardin, M.F. Lappert, C.L Raston, *Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds*, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1986.
74. R.C. Lord, R.E Merrifield, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 166.
75. E.A.V. Ebsworth, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta*, 13 (1959) 261.
76. D.R. Gray, C.H. Brubaker, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2143.
77. X. Wang, L. Chen, A. Endou, M. Kubo, A. Miyamoto, *J. Organomet. Chem.*, 678 (2003) 156.
78. G.V. Loukova, V.A. Smirnov, *Chem. Phys. Lett.*, 329 (2000) 437.
79. G.V. Loukova, V.V. Strelets, *J. Organomet. Chem.*, 606 (2000) 203.
80. D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (1998) 1451.
81. D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.*, 199 (1998) 1459.
82. D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.*, 200 (1999) 1208.
83. J. Dupont *Química Organometálica – Elementos do Bloco d*, Bookman, Porto Alegre, Brasil, 2005.
84. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a ed., Bookman, 2002, cap. 14.
85. S. Roualdes, R. Berjoan, J. Durand, *Separ. Purif. Tech.*, 25 (2001) 391.
86. Trunschke, D.L. Hoang, H. Lieske, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91 (1995) 4441.
87. C.G. Barraclough, D.C. Bradley, J. Lewis, I.M. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 510 (1961) 2601.
88. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5^a ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, Brasil, 1994, cap. 7.
89. B.A. Morrow, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 57A (1990) A161.
90. E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 93 (1995) 3.

91. J.H.Z. dos Santos, C. Krug, M.B. da Rosa, F.C. Stedile, J. Dupont, M.C. Forte, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 139 (1999) 199.
92. P. Hoffman, E. Knoezinger, *Surf. Sci.*, 188 (1987) 181.
93. A. Fidalgo, L.M. Ilharco, *J. Non-Cryst. Sol.*, 283 (2001) 144.
94. D. Bianchini, F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, *Applied Catal. A: General*, 261 (2004) 57.
95. D. Bianchini, J.H.Z. dos Santos, T. Uozumi, T. Sano, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 185 (2002) 223.
96. D.A. Loy, B.M. Baugher, C.R. Baugher, D.A. Schneider, K. Rahimian, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3624.
97. R.J. Hook, *J. Non-Cryst. Solids* 195 (1996) 1.
98. K.J. Shea, D.A. Loy, *Chem. Mater* 13 (2001) 3306.
99. L.A. Feigin, D.I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*, G.W. Taylor (Ed.), Plenum Press, New York, USA, 1987.
100. L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
101. E.Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1391.
102. H.G. Alt, A. Köppl *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1205.
103. A. Muñoz-Escalona, L. Méndez, J. Sancho, P. Lafuente, B. Pena, W. Michels, G. Hidalgo, M.F. Martínez-Nuñez, in: W. Kaminsky, (Ed.); *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; Springer; Heidelberg; 1999.
104. J.C.W. Chien, B. Wang, *J. Polym. Sci, Part A Polym. Chem.*, 28 (1990) 15.
105. D. Fischer, S. Jungling, R. Mülhaupt, *Makromol. Chem., Makromol Symp.*, 66 (1993) 191.
106. L.S. Boffa, B.M. Novak, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 1479.
107. P. Aaltonen, B. Löfgren, *Eur. Polym. J.*, 33 (1997) 1187.
108. K. Hakala, B. Löfgren, T. Helaja, *Eur. Polym. J.*, 34 (1998) 1093.